Mitachi Strat Georgeta Strat

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

263

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA“ IAȘI

BU IASI ALEXANDRU IOAN CUZA UNIVERSITY LIBRARY

BIBL. CENTR. UNIV.
„M. EMINESCU" IAŞI
FIZICA
III 12623

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mitachi Strat Georgeta Strat

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Referenți: **Prof. dr. GH. SINGUREL**
Facultatea de Fizică, Universitatea „Al. I. Cuza" Iași

Prof. dr. GH. CĂLUGĂRU
Catedra de Fizică, Facultatea Construcții de Mașini,
Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" Iași

Redactor: MARIANA PRICOP
Coperta: AL. CVASNÂI

ISBN 973-8243-17-3

© EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA", 2001
6600 IAȘI, STR. PĂCURARI NR. 9, TEL./FAX: (032) 114 947

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Mitachi Strat Georgeta Strat

SPECTROSCOPIE ȘI LASERI

FUNDAMENTE. TEORIE ȘI EXPERIMENT

134321
B.C.U. - IAȘI

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA"
IAȘI – 2001

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României
STRAT, MITACHI
Spectroscopie și laseri / Mitachi Strat, Georgeta Strat. - Iași : Editura Universității "Al. I. Cuza", 2001.
p. ; cm.
Bibliogr.
ISBN 973-8243-17-3

I. Strat, Georgeta

535.33
621.375.826

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

PREFAȚĂ

Studiile spectrale ale substanțelor au un rol predominant în stabilirea structurii sistemelor atomice, sisteme aflate în diverse stări de agregare sau în diferite condiții de mediu şi temperatură.

Cunoaşterea sistematicii spectrelor atomice şi moleculare a contribuit la dezvoltarea unor tehnologii avansate care au condus la realizarea unor surse de radiații optice cu proprietăți deosebite - sursele laser.

Prezentul material îşi propune să ofere o imagine clară, concisă a principalelor legități spectrale folosite pentru înțelegerea şi descifrarea spectrelor atomice şi moleculare, spectre ce le putem pune în evidență în gama undelor electromagnetice.

Pornind de aici, putem mai uşor să tratăm unitar principalele elemente din fizica laserilor, valabile pentru toate tipurile de instalații laser şi pentru o gamă largă de substanțe active aflate în diverse stări de agregare. Astfel, sunt tratate unitar condițiile necesare pentru a putea amplifica puterea radiațiilor în interiorul cavităților rezonante, cât şi teoriile ce explică modurile de oscilație ale cavității laser.

Autorii acordă o atenție deosebită şi unor aspecte ce privesc efectele interacțiunii fasciculelor laser cu sistemele atomice. Sunt evidențiate o parte din rezultatele care au condus la realizarea unor paşi importanți în privința cercetărilor fundamentale şi aplicative.

Materialul se bazează pe experiența autorilor în domeniul opticii şi spectroscopiei, atât în activitatea didactică, cât şi cea de cercetare ştiințifică. Autorii au predat cursuri de "Optică", "Spectroscopie şi laseri", "Metode optice şi spectrale pentru studiul substanțelor anizotrope", respectiv cursurile de "Fizică" si "Biofizică" pentru ingineri.

Cartea se adresează în special studenților din anii III şi IV de la Facultatea de Fizică şi de la Facultatea de Chimie, specializarea Chimie-Fizică. S-a ținut cont de faptul că aceşti studenți au audiat anterior cursurile de "Fizica plasmei", "Optică şi spectroscopie", sau "Fizica atomului şi moleculei". Este utilă, de asemenea, studenților de la Facultatea de Chimie Industriala, Bioinginerie Tehnologică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În încheiere, autorii țin să mulțumească domnilor prof. dr. Gh. Singurel, Facultatea de Fizică, Universitatea "Al. I. Cuza" Iaşi şi prof. dr. Gheorghe Călugaru de la Catedra de fizică, Universitatea Tehnică "Gh. Asachi", Iaşi pentru amabilitatea de a fi parcurs manuscrisul acestei cărți şi pentru observațiile făcute.

Prof. Dr. Georgeta Strat
Prof. Dr. Mitachi Strat

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CUPRINS

CAP. I UNELE CARACTERISTICI GENERALE ALE NIVELURILOR DE ENERGIE 4

I.1 Niveluri de energie degenerate şi nedegenerate 4
I.2 Probabilităţi de tranziţie. Intensităţi în spectre 6
I.3 Radiaţia de dipol electric 12
I.4 Radiaţia de dipol. Momentul de dipol al tranziţiei 16
I.5 Excitarea sistemelor atomice 22
I.6 Tăriile oscilatorilor (intensităţi cuantice de oscilaţie) 33
I.7 Exprimarea probabilităţilor de tranziţie şi a tăriei oscilatorilor în funcţie de caracteristicile semnalelor spectrale. 36
I.8 Metode de determinare a probabilităţilor de tranziţie şi tăriei oscilatorilor. 54
I.9 Influenţa autoabsorbţiei asupra intensităţii liniilor spectrale 58
I.10 Intensităţi în spectre moleculare 66

CAP. II CARACTERIZAREA STĂRILOR ENERGETICE DE ROTAŢIE ŞI OSCILAŢIE ALE MOLECULELOR BIATOMICE ŞI POLIATOMICE LINIARE 72

II.1 Configuraţia de echilibru a sistemelor atomice şi proprietăţile lor de simetrie 72
II.2 Formele de mişcare în molecule. Definirea energiei moleculei şi principalele tipuri de spectre moleculare. 81
II.3 Sensul fizic al regulilor de selecţie în cazul tranziţiilor de dipol electric 84
II.4 Legităţile generale în spectrele de rotaţie 88
II.5 Spectrele de rotaţie ale moleculelor poliatomice 94
II.6 Legităţi generale în spectrele de oscilaţie-rotaţie 96

BCU

CAP. III SPECTRELE DE OSCILAȚIE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE 108

III.1 Alegerea coordonatelor de vibrație 108
III.2 Metoda generală de rezolvare a problemei privind vibrațiile normale ale moleculelor 112

CAP. IV SPECTRE ELECTRONICE MOLECULARE 125

IV.1 Explicarea distribuțiilor de intensități în spectrele electronice cu ajutorul principiului Franck-Condon 125
IV.2 Benzile electronice de absorbție și emisie ale moleculelor complexe 133
IV.3 Legături atomice în molecule. Hibridizarea 148
IV.4 Calculul energiilor stărilor electronice cu ajutorul orbitalilor moleculari (MO) 155
IV.5 Unele mărimi fizice cu care caracterizăm sistemele poliatomice definite cu ajutorul MO 171
IV.6 Dependența dintre densitatea electronică, ordinul legăturii și energie 176
IV.7 Complecși moleculari cu transfer de sarcină 180

CAP. V LASERI. NOȚIUNI GENERALE 190

V.1 Unele principii care stau la baza funcționării laserilor 190
V.2 Fenomenul de absorbție și coeficientul de amplificare al unui semnal optic slab 190
V.3 Realizarea inversiei de populație 197
V.4 Legătura inversă optică. Rezonatorul laser 202
V.5 Formarea fasciculului laser. Condiția de stabilitate 208
V.6 Modurile longitudinale de oscilație ale radiației laser 211
V.7 Punerea în evidență a tipurilor de moduri de oscilație ale radiației laser 215
V.8 Modurile de oscilație longitudinale-transversale ale radiației laser 216

BCU IAȘI

V.9 Model teoretic pentru tratarea modurilor de oscilație ale radiației laser 218

CAP.VI INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI LASER CU SUBSTANȚA 225

VI.1 Considerații generale 225
VI.2 Mecanismul excitării bifotonice 226
VI.3 Natura stărilor energetice finale și intermediare a proceselor multifotonice 233
VI.4 Unele proprietăți spectrale ale proceselor bifotonice 238
VI.5 Spectroscopia multifotonică fără lărgire Doppler 243

CAP. VII SPECTROSCOPIA OPTOGALVANICĂ 251

VII.1 Considerații generale 251
VII.2 Interpretarea fizică a efectului optogalvanic 255
VII.3 Aplicații ale detecției optogalvanice în spectroscopia de medie rezoluție 257
VII.4 Spectroscopia optogalvanică fără efect Doppler 260
VII.5 Aplicații analitice ale detecției optogalvanice 263
VII.6 Model teoretic aplicat efectului optogalvanic obținut în coloana pozitivă a unei descărcări luminiscente în atmosfera de heliu 265

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. I
UNELE CARACTERISTICI GENERALE ALE NIVELURILOR DE ENERGIE

I. 1. Niveluri de energie degenerate şi nedegenerate

Sistemele atomice pot fi caracterizate din punct de vedere energetic cu ajutorul nivelurilor de energie, niveluri ce corespund stărilor staţionare în care pot să se găsească. Stările staţionare ale sistemelor atomice au fost definite şi caracterizate cu ajutorul mecanicii cuantice.

Energia totală a unui sistem atomic aflat într-o anumită stare staţionară este constantă în timp. Cercetările teoretice şi experimentale au arătat că unei anumite valori a energiei unui sistem atomic (atomi, atomi excitaţi, ioni, molecule, ioni moleculari etc.) îi poate corespunde fie o anumită stare staţionară bine determinată, fie mai multe stări staţionare care se deosebesc între ele prin anumite proprietăţi.

Dacă pentru o valoare dată a energiei unui anumit nivel îi corespunde o singură stare staţionară pentru sistemul atomic considerat, atunci în spectroscopie un asemenea nivel de energie se numeşte nivel de energie nedegenerat. Dacă la o valoare dată a energiei corespund mai multe stări staţionare, atunci nivelul respectiv de energie este degenerat. Numărul stărilor staţionare ce corespund unei anumite valori E_i a energiei poartă denumirea de grad de degenerescenţă. Natural, pentru niveluri nedegenerate acest grad de degenerescenţă va fi egal cu unitatea, iar pentru nivelurilor degenerate, gradul de degenerescenţă este mai mare decât unitatea.

Drept exemplu de sistem atomic cu niveluri de energie nedegenerate, putem considera în primă aproximaţie molecula biatomică care poate fi comparată cu un sistem fizic cu un singur grad de libertate şi care efectuează oscilaţii armonice în jurul poziţiei de echilibru (oscilatorul armonic liniar). Aşa cum rezultă din mecanica cuantică, nivelurile de energie nedegenerate ce corespund unui oscilator armonic liniar sunt echidistante.

Un exemplu de sistem fizic cu niveluri de energie degenerate îl constituie electronul din atomul de hidrogen sau cel din ionul moleculei de

BCU IAŞI

hidrogen $\left(H_2^+\right)$, electron care se mişcă sub acţiunea forţelor electrice în lipsa unor interacţiuni magnetice. Pentru acest sistem atomic putem face şi sublinierea că nivelurile de energie sunt dublu degenerate, aceasta datorită existenţei spinului electronic. De altfel, pentru completarea păturilor electronice ale atomilor şi moleculelor este totdeauna necesar un număr par de electroni.

Întrucât în câmp electric energia electronului nu depinde de orientarea spinului, ridicarea degenerării sistemului atomic considerat mai sus se poate face, de exemplu, prin aplicarea unui câmp magnetic exterior, deoarece în acest caz energia electronului depinde de faptul dacă momentul cinetic de spin este orientat paralel sau antiparalel cu câmpul. Deosebirea decurge din faptul că asupra momentului magnetic propriu al electronului acţionează câmpul magnetic aplicat.

În conformitate cu legile fizicii statistice, numărul de sisteme atomice cărora le corespunde aceeaşi valoare a energiei este proporţional cu gradul de degenerescenţă a nivelului de energie considerat. De aceea gradul de degenerescenţă în spectroscopie poartă denumirea şi de pondere statistică şi se notează cu g.

În mecanica cuantică un sistem atomic, oricât de complicat, poate fi caracterizat cu ajutorul unei funcţii de undă totale ψ, funcţie care depinde de coordonate. În acest caz gradul de degenerescenţă este determinat de numărul g de funcţii de undă independente ce corespund valorii date a energiei E_i şi care sunt soluţiile ecuaţiei lui Schrödinger scrisă sub forma:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{(I.1)}$$

în care $\hat{H}$ este operatorul energiei, iar E valorile posibile ale energiei, adică valorile proprii ale operatorului energiei.

Legat de cele arătate mai sus un nivel de energie este nedegenerat dacă pentru $E=E_i$ ecuaţia (I.1) admite o singură soluţie, $\psi=\psi_i$ (g=1); nivelul de energie va fi degenerat dacă pentru $E=E_i$ ecuaţia (I.1) are g soluţii ψ independente: $\psi_{i1}, \psi_{i2}, \ldots, \psi_{ig}$ ($g\geq 2$). Facem, de asemenea, sublinierea că în alegerea funcţiilor de undă (adică a soluţiilor independente) există o anumită situaţie aleatoare, deoarece la aceeaşi valoare a energiei E_i,

corespund nu numai stări descrise de funcțiile de undă $\psi_{i\alpha}$ (α=1, 2, ... g), ci și stări care corespund superpoziției acestora și prin urmare funcțiile de undă corespunzătoare vor rezulta din combinațiile liniare ale funcției $\psi_{i\alpha}$. Deci, vom putea alege alte g funcții independente sub forma:

(I.2) $$\psi_{i\beta} = \sum_{\alpha=1}^{g} C_{\beta\alpha}\psi_{i\alpha} \quad (\beta=1, 2, 3,\ldots g).$$

I. 2. Probabilități de tranziție. Intensități în spectre

Tranzițiile sistemelor atomice dintr-o stare staționară în alta pot fi de două feluri: radiative și neradiative. Tranzițiile radiative sunt totdeauna de absorbție sau emisie de radiație. Tranzițiile dintr-o stare staționară de energie mai mare, într-o stare de energie inferioară se pot produce de la sine, fără acțiuni din exterior, și se numesc tranziții de emisie spontană. Tranzițiile însoțite de emisie de radiație pot fi forțate atunci când acestea au loc sub acțiunea unor radiații exterioare (a fotonilor). Uneori tranzițiile forțate însoțite de emisie de radiație se mai numesc și tranziții de emisie induse.

Tranzițiile însoțite de absorbție de radiații sunt numai forțate deoarece se produc doar sub acțiunea unor radiații optice exterioare. Prin urmare tranzițiile radiative dintre două niveluri de energie date, cel superior E_k și cel inferior E_i, pot fi caracterizate cu ajutorul probabilităților de emisie spontană, probabilități de emisie forțată și probabilități de absorbție. În fig. I.1 sunt reprezentate schematic actele de absorbție și emisie între nivelurile de energie considerate ale unui sistem atomic oarecare:

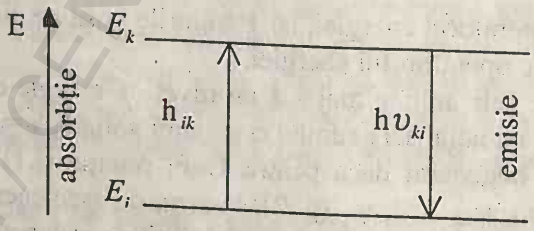


Fig. I.1 Absorbția și emisia de radiație la trecerea unui sistem atomic dintr-o stare staționară în alta

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecvența fotonilor emişi poate fi determinată cu ajutorul relației:

(I.3) $$\upsilon_{ki} = \frac{1}{h}(E_k - E_i).$$

Numărul de fotoni emişi spontan în unitatea de timp va fi proporțional cu numărul de sisteme atomice ce posedă o energie egală cu energia nivelului superior E_k, adică cu populația nivelului superior N_k, şi acest lucru îl putem scrie astfel:

(I.4) $$n_{ki}^{(sp)} = A_{ki} N_k.$$

Constanta de proporționalitate $A_{ki} = \frac{n_{ki}^{(sp)}}{N_k}$ (I.5) este egală cu numărul de fotoni de frecvență υ_{ki} emişi spontan în unitatea de timp care revin unei particule excitate de energie E_k sau, altfel spus, constanta de proporționalitate este egală cu fracțiunea din numărul de sisteme atomice aflate pe nivelul E_k care emit spontan în unitatea de timp fotoni de frecvență υ_{ki}. Această constantă de proporționalitate poartă denumirea de probabilitate de emisie spontană sau coeficientul lui Einstein pentru emisia spontană. Dimensiunea acestei mărimi A_{ki} este S^{-1}, deoarece a fost definită ca fiind egală cu numărul de fotoni emişi în unitatea de timp.

În mod analog, numărul de fotoni absorbiți în unitatea de timp $n_{ik}^{(abs)}$ este proporțional cu populația N_i a nivelului inferior, adică cu numărul de sisteme atomice cu energie E_i şi, întrucât fenomenul de absorbție este un proces forțat, va fi proporțional şi cu densitatea de radiație $\rho(\upsilon_{ki})$ de frecvență dată. Prin densitatea de radiație $\rho(\upsilon_{ki})$ înțelegem numărul de fotoni de frecvență $\upsilon = \upsilon_{ki}$ din unitatea de volum.

(I.6) $$n_{ik}^{abs} = B_{ik} N_i \rho(\upsilon_{ik}).$$

Constanta de proporționalitate B_{iK} definită de relația

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.7) $$B_{ik} = \frac{1}{\rho(\upsilon_{ik})} \cdot \frac{n_{ik}^{(abs)}}{N_i}$$

este dată de numărul de fotoni de frecvență $\upsilon = \upsilon_{ki}$ absorbiți în unitatea de timp și raportați la o particulă de energie E_i și la unitatea de densitatea de radiație. Această constantă de proporționalitate se numește coeficientul lui Einstein pentru absorbție sau probabilitate de absorbție calculată pentru unitatea de densitate de radiație $\rho(\upsilon_{ik})$.

În cazul tranzițiilor forțate însoțite de emisie de radiații, numărul de fotoni $n_{ki}^{(fort)}$ de frecvență υ_{ki} emiși în unitatea de timp ca urmare a acțiunii radiației de densitate $\rho(\upsilon_{ik})$ va fi dat de relația:

(I.8) $$n_{ki}^{(fort)} = B_{ki} N_k \rho(\upsilon_{ik})$$

în care constanta de proporționalitate

(I.9) $$B_{ki} = \frac{1}{\rho(\upsilon_{ik})} \frac{n_{ki}^{(fort)}}{N_k}$$

poată denumirea de probabilitatea de emisie forțată sau coeficientul lui Einstein de emisie forțată.

Folosind relațiile (I.4), (I.6) și (I.8) putem stabili expresia care să ne dea energia radiației emisă sau absorbită în unitatea de timp. În procesul de emisie spontană energia emisă în unitatea de timp (puterea de emisie spontană) va fi dată de relația:

(I.10) $$P_{ki} = A_{ki} N_k h\upsilon_{ki}.$$

Energia absorbită în unitatea de volum și de timp (puterea de absorbție) într-o tranziție a unui sistem atomic oarecare însoțit de fenomenul de absorbție va fi scrisă sub forma:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.11) $$P_{ik} = B_{ik} N_i \rho(\upsilon_{ik}) h\upsilon_{ik}.$$

În cazul procesului de emisie forțată, energia emisă în unitatea de volum și de timp (puterea de emisie forțată) poate fi exprimată astfel:

(I.12) $$P'_{ki} = B_{ki} N_k \rho(\upsilon_{ik}) h\upsilon_{ki}.$$

Folosindu-ne de relațiile (I.10) și (I.12) putem să găsim energia totală emisă în unitatea de timp și în unitatea de volum ca fiind egală cu:

(I.13) $$P = P_{ki} + P'_{ki} = N_k [A_{ki} + B_{ki} \rho(\upsilon_{ki})] h\upsilon_{ki}.$$

Se face mențiunea că are loc un proces de absorbție rezonantă, adică este îndeplinită egalitatea: $\nu = \nu_{ik} = \nu_{ki}$.

Într-un proces staționar energia emisă în unitatea de timp și în unitatea de volum trebuie să fie egală cu energia absorbită în aceleași condiții, prin urmare putem să scriem următoarea egalitate:

(I.14) $$N_k [A_{ki} + B_{ki} \rho(\upsilon_{ki})] = B_{ki} N_i \rho(\upsilon_{ki}).$$

În cazul existenței echilibrului termodinamic sistemele atomice sunt distribuite pe niveluri energetice conform legii de distribuție a lui Boltzman. Folosindu-se legea lui Boltzman $N_k = g_k N_0 A(T) e^{-\frac{E_k}{KT}}$, în care A(T) este un factor, același pentru toate nivelurile și care depinde doar de temperatura absolută T, se poate scrie populația relativă pentru două niveluri E_i și E_k sub forma:

(I.15) $$\frac{N_k}{N_i} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{E_k - E_i}{KT}} = \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{h\upsilon_{ki}}{KT}}.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Densitatea de radiație de volum, $\rho(\upsilon_{ik})$, care determină fenomenul de emisie forțată sau cel de absorbție în cazul existenței echilibrului termodinamic trebuie să satisfacă legea lui Planck

(I.16) $$\rho(\upsilon_{ki}) = \frac{8\pi h\upsilon_{ki}^3}{C^3} \frac{1}{e^{\frac{h\upsilon_{ki}}{KT}} - 1}.$$

În relațiile (I.15) și (I.16) K reprezintă constanta lui Boltzman iar g_k și g_i sunt ponderile statistice ale nivelului de energie superior și respectiv inferior definite în paragraful precedent.

Întrebuințând legea lui Boltzman scrisă sub forma (I.15), putem scrie condiția (I.14) pe care o satisface un proces staționar în modul următor:

(I.17) $$A_{ki} + B_{ki}\rho(\upsilon_{ki}) = \frac{g_i}{g_k} e^{\frac{h\upsilon_{ki}}{KT}} B_{ik}\rho(\upsilon_{ik}),$$

de unde:

(I.18) $$\rho(\upsilon_{ki}) = \frac{A_{ki}}{\frac{g_i}{g_k} B_{ik} e^{\frac{h\upsilon_{ki}}{KT}} - B_{ki}}.$$

Analizând relația (I.18) putem face următoarele observații. În cazul când temperatura $T \to \infty$, conform legilor cunoscute va trebui ca și densitatea de radiație, $\rho(\upsilon_{ki})$, să tindă la infinit. Or, acest lucru impune condiția ca numitorul relației (I.18) să devină egal cu zero. Această situație se va realiza numai atunci când, $\frac{g_i}{g_k} B_{ik} = B_{ki}$. Condiția impusă ne permite să stabilim o relație simplă între probabilitățile de absorbție și de emisie forțată sub forma:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.19) $$B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}.$$

În aceste condiții relația (I.18) poate fi scrisă astfel:

(I.20) $$\rho(\upsilon_{ki}) = \frac{g_k}{g_i} \frac{A_{ki}}{B_{ik}} \frac{1}{e^{\frac{h\upsilon_{ki}}{KT}} - 1}.$$

Întrucât relațiile (I.20) şi (I.16) definesc aceeaşi mărime ele trebuie să coincidă. Din comparația acestora obținem:

(I.21) $$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h \upsilon_{ki}^3}{c^3} B_{ik}.$$

Relațiile (I.19) şi (I.21) ne dau legătura dintre cei trei coeficienți ai lui Einstein A_{ki}, B_{ki}, B_{ik}. Prin urmare putem descrie procesele de emisie spontană, emisie forțată şi absorbție cunoscând doar una din probabilitățile enumerate mai sus.

Revenind la relația (I.15) se face sublinierea că factorul exponențial depinde de temperatură în mod diferit, după cum diferența de energie $E_k - E_i = \Delta E$ este mică sau mare în comparație cu KT. Dacă diferența de energie este mult mai mică decât KT, adică, $\frac{\Delta E}{KT} << 1$, atunci exponențiala este apropiată de unitate şi o putem scrie sub forma:

(I.22) $$e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \approx 1 - \frac{\Delta E}{KT}.$$

Prin urmare, observăm că populațiile (numărul de sisteme atomice aflate pe diferite niveluri) nivelurilor depind în mică măsură de temperatură. Modificările populațiilor care se produc odată cu schimbarea temperaturii vor fi proporționale cu $\frac{1}{T}$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul când $\frac{\Delta E}{KT} >> 1$ exponențiala din relația (I.15) depinde foarte pronunțat de temperatură. Totuşi şi în această situație numărul de sisteme atomice aflate pe diferite niveluri de energie ale stărilor excitate este cu mult mai mic decât al celor care se află pe nivelul fundamental.

I. 3. Radiația de dipol electric

Tranzițiile sistemelor atomice dintr-o stare staționară în alta însoțite de absorbție sau emisie de radiații pot fi caracterizate cu ajutorul momentelor de dipol şi cuadrupol ale tranzițiilor considerate. Din punct de vedere clasic, prin moment de dipol al tranziției înțelegem valoarea medie a operatorilor momentului de dipol al sistemului atomic considerat. Diversele tipuri de radiații emise sau absorbite pot fi clasificate în funcție de natura momentului care variază. De fapt o asemenea clasificare se păstrează şi în teoria cuantică.

Conform electrodinamicii clasice, energia totală a radiației emise în unitatea de timp şi în toate direcțiile în cazul unor oscilații armonice ale sarcinii electrice (oscilatorului) este dată de relația:

$$P = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}|\ddot{r}|^2, \tag{I.23}$$

unde prin $\ddot{r}$ am notat accelerația sarcinii electrice în mişcare (a electronului). Relația (I.23) este obținută în condițiile în care sarcina $\pm e$ efectuează oscilații armonice liniare cu amplitudinea a şi cu o pulsație $\omega = 2\pi\upsilon$ în jurul poziției de echilibru determinată de vectorul de poziție $\vec{r}_0$ (Fig.I.2).

$P = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}|\ddot{r}|^2$ puterea radiației emise

$\ddot{r}$ – accelerația sarcinii în mișcare

$r = \vec{a}\cos(\omega t + \varphi)$

$\vec{\mu} = \pm e\vec{r} = \pm e\vec{a}\cos(\omega t + \varphi) = \mu_0\cos(\omega t + \varphi)$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

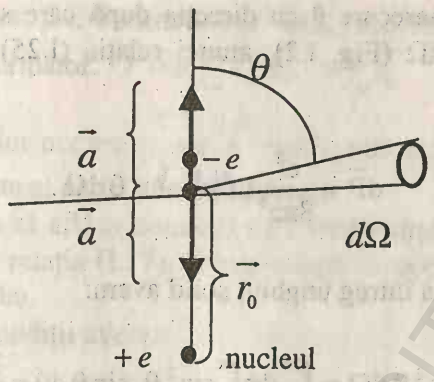


Fig. I.2 Oscilaţiile dipolului electric

(I.24) $$\vec{r} = \vec{a}\cos(\omega t + \varphi).$$

Momentul de dipol corespunzător va fi egal cu:

$$\vec{\mu} = \pm e\vec{r} = \pm e\vec{a}\cos(\omega t + \varphi) = \vec{\mu_0}\cos(\omega t + \varphi).$$

Dacă derivăm de două ori în raport cu timpul relaţia (I.24) şi ceea ce obţinem introducem în (I.23), atunci pentru puterea de emisie medie a radiaţiei de frecvenţă $\upsilon = \frac{\omega}{2\pi}$ obţinem expresia:

(I.25) $$\overline{P} = \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\omega^4 |a|^2 \overline{\cos^2(\omega t + \varphi)} = \frac{1}{3}\frac{e^2}{c^3}\omega^4 |a|^2 .$$

Aici am ţinut cont de faptul că valoarea medie a lui $\cos^2(\omega t + \varphi)$ este $\frac{1}{2}$.

Observăm că energia radiată de oscilator în unitatea de timp şi în toate direcţiile, conform teoriei clasice, este proporţională cu puterea a patra a frecvenţei şi cu pătratul amplitudinii vibraţiilor. Dacă dorim să exprimăm energia emisă de oscilator în unitatea de timp, după o direcţie preferenţială

care face un unghi oarecare θ cu direcția după care se produc oscilațiile, într-un unghi solid dΩ (Fig. I.2), atunci relația (I.25) poate fi scrisă sub forma:

(I.26) $$d\bar{P} = \frac{e^2}{8\pi c^3}\omega^4 |a|^2 \sin^2\theta \, d\Omega .$$

Integrând $\sin^2\theta$ după întreg unghiul solid avem:

$$\int \sin^2\theta \, d\Omega = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin^2\theta \cdot \sin\theta \, d\theta = \frac{8\pi}{3}.$$

Deci dacă integrăm ecuația (I.26) vom obține din nou relația (I.25) care ne dă energia emisă de oscilator în unitatea de timp și în toate direcțiile. Analizând relația (I.26) putem face o subliniere foarte importantă. Energia emisă de oscilator de-a lungul direcției după care se fac oscilațiile sarcinilor electrice (θ = 0) este egală cu zero și va fi maximă după o direcție perpendiculară la direcția după care se fac oscilațiile.

Dacă notăm $ea = \mu_0$, atunci relația (I.25) o putem scrie sub forma:

(I.27) $$\bar{P} = \frac{1}{3C^3}\omega^4 |\mu_0|^2 = \frac{16\pi^4}{3C^3}\upsilon^4 |\mu_0|^2 ,$$

care este valabilă nu numai pentru o singură sarcină electrică ce oscilează cu frecvența υ ci pentru un sistem de asemenea sarcini caracterizat prin momentul de dipol

(I.28) $$\vec{\mu} = \sum_i e_i \vec{r}_i ,$$

unde prin r_i am notat raza vectoare a sarcinii i. Pentru un atom, relația (I.28) se scrie astfel: $\vec{\mu} = -e\sum_i \vec{r}_i$, unde $\vec{r}_i$ este raza vectoare a electronului i față

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de nucleul considerat fix. Pentru o moleculă, aceeaşi relaţie o vom putea exprima în felul următor: $\vec{P} = e\sum_{\lambda} Z_\lambda \vec{R_\lambda} - e\sum_{k} \vec{r_k}$. Aici $\vec{R_\lambda}$ sunt razele vectoare ale poziţiilor nucleelor, iar $\vec{r_k}$ razele vectoare ale electronilor faţă de centrul de greutate al moleculei considerate.

Dacă vrem să aflăm numărul de fotoni emişi în cazul unei energii radiante definite de relaţia (I.27), atunci relaţia respectivă o vom împărţi la energia unui foton, hυ.

În aceste condiţii avem:

$$\frac{\overline{P}}{h\upsilon} = \frac{16\pi^4}{3hc^3}\upsilon^3 |\mu_0|^2 . \qquad \text{(I.29)}$$

Dar, conform relaţiei (I.4), numărul de fotoni de frecvenţă $\upsilon = \upsilon_{Kl}$ emişi în unitatea de timp de un sistem liber (numărul fotonilor ce revin unei particule excitate) nu este altceva decât probabilitatea emisiei spontane A_{ki}. Înlocuind şi $\mu_0 = ea$ prin $2\mu_{ki}$, corespunzător tranziţiei între nivelurile de energie E_k şi E_i, relaţia (I.29) devine:

$$A_{ki} = \frac{P_{ik}}{h\upsilon} = \frac{64\pi^4}{3hc^3}\upsilon^3 |\mu_{ki}|^2 . \qquad \text{(I.30)}$$

Expresia (I.30) este o relaţie fundamentală în spectroscopie şi determină probabilitatea emisiei spontane.

În cazul unei tranziţii electronice, pentru o evaluare grosieră a mărimii A_{ki}, putem lua: $\mu_{ki} = ea$ şi a = 1Å; $\frac{\upsilon}{c} = 25.000 cm^{-1}$ pentru λ = 4000Å. Introducând aceste mărimi în ecuaţia (I.30) găsim: $A_{ki} \approx 1{,}15 \cdot 10^8 s^{-1}$, ceea ce corespunde unui timp de viaţă al stării excitate de aproximativ 10^{-8}s.

În cazul când luăm în considerare tranziţiile sistemelor atomice între niveluri de energie degenerate E_k şi E_i, tranziţiile spontane kα→iβ între

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

diversele stări corespunzătoare acestor niveluri ($\alpha = 1, 2, \ldots g_k$ şi $\beta = 1, 2, \ldots g_i$) pot fi caracterizate de probabilităţile de emisie spontană date de relaţia:

$$A_{k\alpha,i\beta} = \frac{64\pi^4}{3hc^3} \upsilon^3 \left|\mu_{k\alpha,i\beta}\right|^2, \tag{I.31}$$

unde $\mu_{k\alpha,i\beta}$ este momentul de dipol al tranziţiei $k\alpha \rightarrow i\beta$.

I. 4. Radiaţia de dipol. Momentul de dipol al tranziţiei

Să analizăm în continuare sensul fizic al momentului de dipol al tranziţiei din punct de vedere al mecanicei cuantice şi să explicăm ,de exemplu, de ce unele tranziţii între diferitele stări staţionare sunt permise şi altele nu. Legat de acest lucru, trebuie să explicăm de ce unele linii spectrale sau benzi sunt intense şi altele nu.

Să considerăm acelaşi oscilator din fig.I.2 şi să admitem, pentru simplitate, că în cazul unui asemenea atom, de exemplu atomul de hidrogen, se neglijează interacţiunea spin-orbită şi acţiunea câmpurilor electrice şi magnetice exterioare.

Să admitem că asupra sarcinii electrice în mişcare a oscilatorului, deci asupra electronului, acţionează o radiaţie electromagnetică optică liniar polarizată. Radiaţia se propagă de-a lungul axei OX şi este liniar polarizată după axa Z, deci după direcţia de oscilaţie a sarcinii electronice a oscilatorului. Vectorul intensitate al câmpului electric al undei incidente este de forma:

$$\vec{e} = \vec{E_0} e^{i(\omega t - kl)}. \tag{I.32}$$

Neglijând acţiunea inducţiei magnetice a undei incidente asupra oscilatorului, câmpul electric va acţiona asupra electronului cu o forţă egală cu:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.33) $$F_z = -eE_{0\upsilon}\cos 2\pi\left(\upsilon t - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Se observă că s-a luat doar partea reală a vectorului intensitate câmp electric. În relația (I.33), x reprezintă distanța dintre electron și nucleu, iar λ, lungimea de undă a undei electromagnetice incidente. În primă aproximație, conform datelor experimentale, putem admite pentru x o valoare de aproximativ 10^{-8}cm, iar pentru λ să alegem o radiație din domeniul vizibil al spectrului, de exemplu, 5000Å sau $5\cdot10^{-5}$cm. În aceste condiții raportul $\frac{x}{\lambda}$ poate fi neglijat. Acest raționament ne permite să afirmăm că, pe domeniul spațial al atomului, radiația electromagnetică incidentă nu-și modifică faza.

Energia potențială corespunzătoare forței dată de expresia (I.33), este:

(I.34) $$U(z,t) = -ezE_{0\upsilon}\cos 2\pi\upsilon t\,.$$

Ca urmare a acțiunii acestui potențial perturbator dependent de timp, stările sistemului vor fi descrise de ecuația lui Schrödinger:

(I.35) $$\left[H^0 + U(z,t)\right]\Psi = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\Psi,$$

în care H^0 este operatorul energiei în absența perturbației U(z,t). Dacă $U(z,t) = 0$, atunci soluțiile ecuației (I.35) sunt:

(I.36) $$\Psi_n = \Psi_n^0 e^{-\frac{i}{\hbar}E_n t},$$

în care Ψ_n^0 sunt funcțiile de undă care descriu comportarea sistemului aflat în stările staționare, iar E_n, sunt energiile corespunzătoare acestor stări.

Facem sublinierea că soluțiile (I.36) nu satisfac ecuația (I.35), dar

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITARĂ LIBRARY

pentru un moment oarecare fix t_1 perturbația U(z,t) este constantă și putem exprima soluția ecuației (I.35) sub forma:

$$\Psi_{t_1} = \sum_k C_k \Psi_k^0 e^{-\frac{i}{\hbar}E_k t} = \sum_k C_k \Psi_k , \tag{I.37}$$

în care se iau combinațiile posibile de funcții, care de asemenea sunt soluții ale ecuației (I.35) la momentul t_1.

La alte momente de timp, perturbația U(z,t) va avea alte valori ale coeficientului C_k, așa încât soluția ecuației (I.35) o vom scrie sub forma:

$$\Psi = \sum_k C_k(t)\Psi_k \tag{I.38}$$

în care $|C_k(t)|^2$ reprezintă probabilitatea de a obține o anumită valoare E_k pentru energie, printr-o măsurătoare făcută la momentul t.

Să calculăm coeficienții $C_k(t)$. Introducând (I.38) în (I.35) găsim:

$$\left[H^0 + U(z,t)\right]\sum_k C_k(t)\Psi_k = -\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial t}\sum_k C_k(t)\Psi_k$$

$$\sum_k C_k(t)H^0\Psi_k + \sum_k C_k(t)U(z,t)\Psi_k = \tag{I.39}$$

$$= -\frac{\hbar}{i}\sum_k C_k(t)\frac{d\Psi_k}{dt} - \frac{\hbar}{i}\sum_k \Psi_k \frac{dC_k(t)}{dt}$$

Pentru sistemul atomic neperturbat avem:

$$\sum_k C_k H^0 \Psi_k = -\frac{\hbar}{i}\sum_k C_k \frac{d\Psi_k}{dt} . \tag{I.40}$$

În aceste condiții din (I.39) obținem:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.41) $$\sum_k C_k U(z,t)\Psi_k = -\frac{\hbar}{i}\sum_k \Psi_k \frac{dC_k}{dt}.$$

Înmulțind din stânga cu Ψ^*_n și integrând pe tot spațiul, ecuația (I.41) devine:

(I.42) $$\sum_k C_k \int_0^\infty \Psi_n^* U(z,t)\Psi_k d\tau = -\frac{\hbar}{i}\sum_k \frac{dC_k}{dt}\int_0^\infty \Psi_n^*\Psi_k d\tau.$$

Dar, $\int_0^\infty \Psi_n^*\Psi_k d\tau = \begin{cases} 0 \text{ pentru } n \neq k \\ 1 \text{ pentru } n = k \end{cases}$

În aceste condiții din suma (I.42) va rămâne numai termenul n=k. Din (I.42) găsim:

(I.43) $$\frac{dC_n}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\sum_k C_k \int \Psi_n^* U(z,t)\Psi_k d\tau.$$

În acest fel cunoscând funcțiile $\Psi_1, \Psi_2, \ldots\ldots$ din (I.36) și valoarea energiei de perturbație am putea calcula toți coeficienții. În practică acest lucru este greu de realizat deoarece n ia valori de la 1 la ∞. În aceste condiții ne limităm de obicei la un număr limitat de termeni.

Presupunând că la momentul t=0, sistemul atomic se găsea în starea de energie E_n, atunci C_n=1 la acel moment de timp, în timp ce ceilalți coeficienți sunt egali cu zero. Deoarece coeficienții C_k din (I.43) variază lent în timp, Δt (mic în raport cu timpul de viață a stării excitate), C_n, va avea aproximativ aceeași valoare cu cea de la momentul t=0, ceilalți coeficienți rămânând în continuare nuli. În aceste condiții ecuația (I.43) devine:

(I.44) $$\frac{dC_n}{dt} = -\frac{i}{\hbar}\int \Psi_n^* U(z,t)\Psi_n d\tau.$$

Făcând pe rând în (I.44) n=1,2,3,..... și integrând putem să

BCU IASI / UAIC UNIVERSITY LIBRARY

obținem în primă aproximație toți coeficienții C_n.

Introducând expresiile Ψ_n^* și Ψ_n din (I.36) în ecuația (I.44) obținem:

(I.45) $$\frac{dC_n}{dt} = -\frac{i}{\hbar} e^{i2\pi\upsilon_{n'n}t} U_{n'n}, \quad \text{în care}$$

(I.46) $$\upsilon_{n'n} = \frac{E_{n'} - E_n}{h} \text{ si}$$

$$U_{n'n} = \int_0^\infty \Psi_n^{0*} U(z,t) \Psi_n^0 d\tau$$

Dacă la momentul t=0, sistemul atomic se găsea în starea E_n, atunci sub influența energiei de perturbare va avea loc o tranziție în alte stări. Pentru t>0, toți coeficienții C_k pot fi în general diferiți de zero, dar nu putem afirma că tranziția se face într-o stare bine determinată. Putem afirma doar atât: Dacă se măsoară energiile la un moment oarecare t>0, atunci vom obține cu o probabilitate egală cu $|C_n|^2$, energia E_n.

Dacă $|C_n|^2 = 0$, atunci tranziția $E_{n'} \to E_n$ este interzisă. În acest fel $|C_n|^2$ caracterizează probabilitatea tranziției $E_{n'} \to E_n$ în intervalul 0-t.

Introducând expresia lui U(z,t) în (I.46) obținem:

(I.47) $$U_{n'n} = -eE_{0\upsilon} \cos 2\pi\upsilon t \int_0^\infty \Psi_n^{0*} z \Psi_n^0 d\tau$$

în care făcând notația:

(I.48) $$eZ_{n'n} = -e\int_0^\infty \Psi_n^{0*} z \Psi_n^0 d\tau, \text{ rezultă:}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.49) $$U_{n'n} = -eZ_{n'n}E_{0\upsilon}\cos 2\pi\upsilon t\,.$$

Să analizăm relația (I.48). Se cunoaşte că din punct de vedere clasic prin moment electric sau magnetic al unei tranziții înțelegem variația momentului de dipol electric sau magnetic al sistemului atomic considerat. Prin urmare, atâta timp cât sistemele atomice se află în stări energetice staționare, momentele de dipol sunt constante în timp.

Din punct de vedere al mecanicii cuantice se defineşte mai întâi probabilitatea de aflare a electronului într-un anumit element de volum prin produsul $\Psi_n^*\Psi_n$ şi deci se poate defini o densitate de sarcină prin relația: $\rho = e\Psi_n^*\Psi_n$ în care Ψ_n este de forma (I.36).

Astfel, se pot defini componentele momentului de dipol electric, pentru întreg sistemul atomic:

(I.50) $$\mu_x = e\int \Psi_n^* x \Psi_n d\tau$$
$$\mu_y = e\int \Psi_n^* y \Psi_n d\tau\,.$$
$$\mu_z = e\int \Psi_n^* z \Psi_n d\tau$$

Prin analogie cu (I.50), expresia (I.48) poartă denumirea de moment de dipol electric al tranziției $n' \to n$. Mărimile $Z_{n'n}$, pentru diferitele combinații dintre stările staționare n şi n' formează o matrice, iar mărimea $Z_{n'n}$ se mai numeşte

$$\begin{pmatrix} Z_{11} & Z_{12} & .. & Z_{1n} \\ Z_{21} & Z_{22} & .. & Z_{2n} \\ \hline Z_{n1} & Z_{n2} & .. & Z_{nn} \end{pmatrix}$$

şi element de matrice al momentului de dipol al tranziției.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 5. Excitarea sistemelor atomice

S-a stabilit anterior că intensitatea unei linii spectrale de emisie spontană (fără luarea în considerație a fenomenului de autoabsorbție) se poate exprima în felul următor:

(I.51) $$I_{ki} = N_k \cdot A_{ki} h\upsilon_{ki}.$$

Din această relație se vede că intensitatea liniei spectrale depinde şi de concentrația atomilor excitați, N_k, aflați pe nivelul de energie E_k. Prin urmare atunci când se analizează intensitatea unor linii spectrale, trebuie să luăm în considerare în primul rând procesele de excitare ale atomilor.

Mai întâi să analizăm cazul când sistemele atomice se află în echilibru termodinamic, deci numărul de atomi aflați în diferite stări energetice satisfac statistica Boltzman. În aceste condiții, intensitatea liniei poate fi scrisă în felul următor:

(I.52) $$I_{ki} = N_0 \frac{g_K}{g_0} e^{-\frac{E_k - E_0}{KT}} A_{ki} h\upsilon_{ki};$$

în această expresie s-au folosit relațiile: $N_k = N \cdot g_k \cdot A(T) e^{-\frac{E_k}{KT}}$ şi respectiv $N_0 = N \cdot g_0 \cdot A(T) e^{-\frac{E_0}{KT}}$ în care N – numărul total de sisteme atomice aflate în unitate de volum capabile să emită radiația de frecvență υ_{ki}; N_0 - numărul de sisteme atomice aflate în starea fundamentală (starea de energie cea mai mică). Făcând raportul $\frac{N_k}{N_0}$ se găseşte expresia lui N_k care introdusă în (I.51) permite obținerea relației (I.52). Un asemenea mod de excitare a sistemelor atomice este cunoscut în literatura de specialitate ca excitare termică. Prin echilibrul termodinamic înțelegem stabilirea unui echilibru între toate particulele existente în incinta considerată (atomi, atomi excitați, ioni). Înseamnă că particulele tuturor sorturilor se mişcă cu viteze care

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

satisfac statistica Maxwell. Se poate admite că echilibrul termodinamic se realizează în raport cu mişcarea particulelor de orice fel din sursă, dar lipseşte realizarea unui echilibru între acestea şi radiaţia existentă. Deci chiar în absenţa unui echilibru cu radiaţia, dacă autoabsorbţia este mică, intensitatea liniei spectrale este descrisă de formula (I.52). Emiţătorul de radiaţii (oscilatorul) îl numim în acest caz ca fiind de tip Boltzman. Dacă densitatea optică (absorbţia de radiaţie) creşte, atunci intervine fenomenul de autoabsorbţie şi oscilatorul (emiţătorul) trece în oscilator de tip Planck.

La temperaturi înalte, energia de agitaţie termică creşte şi începe să-şi facă prezenţa procesul de ionizare. Datorită acestui proces scade numărul atomilor din starea de bază, N_0. În condiţiile în care se realizează echilibrul termodinamic, raportul numărului de ioni N_{j0} la numărul atomilor neutri din starea de bază N_0 este dat de formula lui Saha:

(I.53) $$\frac{N_{j0}}{N_0} p_e = 2\frac{g_{j0}}{g_0}\frac{(2\pi m)^{3/2}(KT)^{5/2}}{h^3} e^{-\frac{W_{j0}-W_0}{KT}},$$

unde: $p_e = N_e KT$ - reprezintă presiunea parţială a gazului electronic (N_e - concentraţia electronilor liberi), W_{j0} - energia ionului în starea normală. Din cauza fenomenului de ionizare, numărul atomilor neutri se micşorează şi din această cauză se va micşora şi intensitatea liniilor spectrale ale acestor atomi. Deci, atunci când luăm în considerare fenomenul de excitare termică, fiecare linie spectrală care apare datorită excitării atomilor neutri, la început, va creşte în intensitate conform formulei (I.52), iar după aceea la temperaturi mai mari când devine important fenomenul de ionizare, intensitatea acestor linii va începe să scadă. La temperaturi foarte înalte se poate admite că au loc şi ionizări multiple (sistem atomic de două ori ionizat, de trei ori ionizat etc.). Experimental, astfel de surse pot fi realizate din incinte sub vid la temperatură înaltă, sau un arc electric amorsat la presiuni apropiate de presiunea atmosferică.

Să analizăm un gaz monoatomic care-i destul de puternic ionizat. Presupunem, de asemenea, că numărul particulelor încărcate cu sarcini

BCU

electrice pozitive şi negative existente în unitatea de volum este aproximativ acelaşi, deci gazul este cvasineutru. Din punct de vedere electric un asemenea gaz aflat în astfel de condiţii se numeşte plasmă. Pentru descrierea condiţiilor de staţionaritate ale unui astfel de gaz este necesar să analizăm atât procesele care conduc la popularea diferitelor stări energetice, cât şi procesele ce determină depopularea unor stări energetice.

Procese care conduc la popularea diferitelor stări energetice:

1. Ciocniri de speţa I (cu electroni, atomi, ioni):
   - ciocniri cu atomi aflaţi în stare normală (excitare directă)
   - ciocniri cu atomi aflaţi în stări excitate (excitare în trepte)
2. Ciocniri de speţa a-II-a (cu atomi, ioni)
3. Tranziţii spontane şi induse pe niveluri de energie mai mare (tranziţii în cascadă)
4. Absorbţia de radiaţie (fotoni)
5. Procese de recombinare a ionilor.

Procese care conduc la depopularea nivelurilor:

1. Emisie spontană (pe toate nivelurile inferioare)
2. Emisie indusă (forţată)
3. Ciocniri de speţa I care conduc la trecerea sistemelor atomice pe niveluri de energie mult mai mare, sau conduc la ionizarea acestora
4. Ciocniri de speţa a-II-a:
   - cu atomi şi ioni
   - cu electroni
5. Ciocniri cu pereţii incintei.

Admiţând că lungimea drumului liber mijlociu este mult mai mică decât dimensiunile incintei, putem să neglijăm contribuţia ciocnirilor cu pereţii la micşorarea numărului de sisteme atomice de pe diferite niveluri energetice.

Dacă se admite că populaţia unui anumit nivel de energie E_k este constantă în timp, atunci trebuie să admitem că numărul sistemelor atomice care părăsesc acel nivel va fi egal cu numărul sistemelor atomice care ajung pe acel nivel în urma proceselor care au loc în incintă. Acest proces ne dă condiţia de staţionaritate pentru un anumit nivel k iar aceasta se poate scrie sub forma:

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.54) $$\sum_i \Delta N_{ik} = \sum_r \Delta N_{kr}$$

partea stângă a relației reprezintă suma tuturor tranzițiilor care conduc la popularea nivelului k, iar partea dreaptă a ecuației (I.54) reprezintă suma tuturor tranzițiilor care conduc la depopularea nivelului k.

La această condiție de staționaritate trebuie să mai adăugăm încă una:

(I.55) $$\sum_{k=0}^{\infty} N_k + N_j = N.$$

Această relație ne arată că suma tuturor atomilor aflați pe diferite niveluri energetice plus suma tuturor ionilor trebuie să fie egală cu numărul total de atomi ai speciei respective din unitatea de volum.

Fiecare act elementar de absorbție și emisie, care conduce la popularea sau depopularea unui nivel energetic, poate fi descris în funcție de probabilitățile de tranziție pentru emisia spontană, indusă sau pentru absorbție. Am stabilit deja că numărul de tranziții din unitatea de timp și din unitatea de volum este totdeauna egal cu numărul de fotoni emiși sau absorbiți în unitatea de timp și unitatea de volum (procese de emisie și de absorbție unifotonice). Să luăm în considerare tranzițiile din fig. I.3.

(I.56)
$$\begin{aligned}
&\Delta N_{lk}(N_l) = N_l A_{lk} \\
&\Delta N_{lk}[N_l, \rho(\upsilon_{lk})] = N_l B_{lk} \rho(\upsilon_{lk}) \\
&\Delta N_{ik}[N_i, \rho(\upsilon_{ik})] = N_i B_{ik} \rho(\upsilon_{ik}) \\
&\Delta N_{rk}[N_r, \rho(\upsilon_{rk})] = N_r B_{rk} \rho(\upsilon_{rk}) \\
&\Delta N_{0k}[N_0, \rho(\upsilon_{0k})] = N_0 B_{0k} \rho(\upsilon_{0k})
\end{aligned}$$

Relațiile (I.56) ne dau numărul de tranziții ale sistemelor atomice însoțite de emisie spontană, stimulată și absorbție care conduc la popularea nivelului k. În mod analog putem să exprimăm și numărul de tranziții care conduc la depopularea nivelului k.

BCU / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

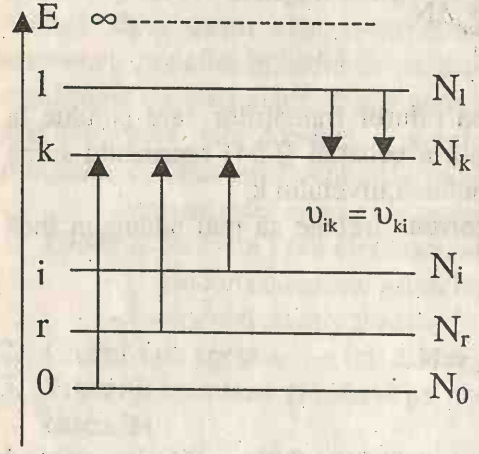


Fig. I.3. Schema tranziţiilor care conduc la popularea şi depopularea unui nivel energetic

Pe nivelul de energie E_k, pot ajunge şi sisteme atomice care suferă ciocniri cu celelalte particule din incintă.

Numărul unor astfel de treceri îl putem exprima în funcţie de secţiunea eficace a atomilor respectivi. Dar mai întâi este nevoie să definim aşa numita secţiune totală de ciocnire a atomului.

Să admitem că un fascicul de particule identice se propagă pe aceeaşi direcţie, cu aceeaşi viteză şi traversează un gaz atomic aflat într-o incintă. Să presupunem că avem N_0 atomi în unitatea de volum. Admitem că în unitatea de timp şi printr-o secţiune egală cu unitatea trec n_0 particule. Numărul de ciocniri, dn, pe care le suferă particulele pe un parcurs dx, se poate presupune că este egal cu:

(I.57) $$dn = N_0 Q_0 n dx .$$

Mărimea Q_0 se numeşte secţiune totală de ciocnire a atomului. Dacă se mai admite că fiecare particulă care a suferit o ciocnire părăseşte fasciculul, atunci numărul de particule care părăsesc fasciculul, după ce acesta s-a propagat pe distanţa x, va fi: $dn' = -dn$. În aceste condiţii, integrând relaţia (I.57), avem:

$$\int_{n_0}^{n_x} \frac{dn}{n} = -\int_0^x N_0 Q_0 dx$$

$$\ln n_x - \ln n_0 = -N_0 Q_0 x$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\ln\frac{n_x}{n_0} = -N_0 Q_0 x;$$

(I.58)
$$n_x = n_0 e^{-N_0 Q_0 x}.$$

În această relație n_x - reprezintă numărul de particule rămase în fascicul după ce acesta a parcurs în incintă distanța x; N_0 - fiind numărul de sisteme atomice din unitatea de volum, atunci din relația (I.58) rezultă că secțiunea totală de ciocnire a unui atom are dimensiunea unei suprafețe și de obicei se exprimă în cm^2.

Dacă se face presupunerea că atât particulele din fascicolul incident, cât și atomii din incintă sunt de formă sferică, de raze r_1 și respectiv r_2, atunci secțiunea totală de ciocnire poate fi exprimată prin $\pi(r_1 + r_2)^2$.

Să admitem că ciocnirile sunt parțial elastice și parțial neelastice. În cazul ciocnirilor parțial elastice pot avea loc diferite modificări în atom (de exemplu pot trece pe un anumit nivel energetic, pot fi ionizați etc.). Dacă notăm probabilitatea ciocnirilor elastice cu P_φ, iar probabilitatea ciocnirilor neelastice cu P_{ik}, atunci $Q_0 = P_\varphi Q_0 + \sum_{i,k} P_{ik} Q_0$.

Mărimea $Q_{ik} = P_{ik} Q_0$ se numește secțiune (eficace) de ciocnire a atomului pentru tipul de ciocnire luat în considerare. Secțiunea eficace depinde nu numai de natura particulelor care se ciocnesc, ci și de viteza cu care se deplasează una față de alta.

Experiența arată că secțiunile eficace ce caracterizează ciocnirile neelastice de speța I a atomilor cu atomii neutri sau cu ionii devin însemnate numai la energii mari ale particulelor ce se ciocnesc. În schimb, secțiunile eficace ale atomilor în raport cu ciocnirile neelastice de speța I cu electronii capătă valori însemnate începând cu energii cu puțin mai mari decât acelea care sunt necesare pentru un proces de excitare sau ionizare. Acest lucru ne face să afirmăm că într-o descărcare electrică la presiuni scăzute rolul de bază îl au ciocnirile, excitarea atomilor este datorată în primul rând ciocnirilor neelastice de speța I cu electronii.

BCU IAȘI - PALATUL ȘTIINȚEI LIBRARY

Să analizăm următorul proces. Atomii, în urma ciocnirilor cu electronii care posedă o anumită viteză v, trec dintr-o stare energetică E_i, relativ joasă, într-o stare energetică E_k, de energie mai mare (vezi Fig. I.3).

Dacă gazul, de o presiune destul de joasă, este străbătut de un fascicul de electroni, atunci, în concordanță cu formula (I.57), se poate presupune că numărul de tranziții ale atomilor dN_{ik}, din starea i în starea k, datorate ciocnirilor cu electroni ce au viteze cuprinse între v şi $v+dv$, va fi egal cu:

(I.59) $$dN_{ik} = N_i Q_{ik}(v) n_e(v) dv,$$

unde N_i - numărul de atomi aflați în starea i şi în unitatea de volum; $n_e(v)dv$ - numărul de electroni care trec prin unitatea de suprafață aşezată transversal la direcția de propagare şi în unitatea de timp şi care au viteze cuprinse în intervalul $v, v+dv$. Dacă fascicolul conține electroni de viteze diferite, atunci în urma ciocnirilor sunt posibile tranziții ale atomilor în diferite stări energetice. Numărul de tranziții de la al i-lea nivel, la al k-ulea nivel, ΔN_{ik}, se află integrând relația (I.59):

(I.60) $$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) n_e(v) dv,$$

unde v_{ik} - este cea mai mică valoare a vitezei electronilor din fascicul, începând cu aceea care poate să determine tranziția $i \rightarrow k$ a atomilor. În relațiile (I.59) şi (I.60), dN_{ik} şi respectiv ΔN_{ik}, reprezintă numărul de tranziții din unitatea de timp şi unitatea de volum a gazului excitat. Aceste relații corespund cazului când excitarea gazului se face de către electronii din fasciculul care străbate incinta. Însă, de obicei, excitarea gazului se face de către electronii liberi prezenți în acel gaz şi care execută o mişcare dezordonată. În acest caz numărul de ciocniri din unitatea de volum a gazului şi în unitatea de timp va fi proporțional şi cu viteza electronilor v. In cazul când prin incintă se deplasa un fascicul de electroni, s-a considerat că

toți electronii din fascicul au aceeași viteză.

Numărul de excitări de pe nivelul i pe nivelul k îl vom putea exprima astfel:

$$\Delta N_{ik} = N_i \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) N_e(v) v dv \tag{I.61}$$

unde $N_e(v)dv$ - reprezintă numărul de electroni din unitatea de volum a gazului care se deplasează cu viteze cuprinse între v și $v + dv$.

Să alegem pentru analiză plasma unei descărcări în gaze. În această plasmă electronii sunt distribuiți după viteze conform legii lui Maxwell. Acestor electroni le corespunde o temperatură T_e, mult mai mare decât temperatura gazului atomic. T_e, poate atinge zeci de mii de grade. Excitarea atomilor într-o astfel de plasmă se produce în special datorită ciocnirilor cu electronii. Numărul excitărilor, conform formulei (I.61), îl putem scrie sub forma:

$$\Delta N_{ik} = N_i N_e \int_{v_{ik}}^{\infty} Q_{ik}(v) F(v) v \cdot dv, \tag{I.62}$$

unde $F(v)$ - este funcția Maxwell de distribuție a electronilor după viteze.

Dacă se neglijează ciocnirile de speța a 2-a cu atomii și ionii din incintă, dacă neglijăm fenomenele de recombinare și, de asemenea, absorbția fotonilor și tranzițiile induse, atunci condiția de staționaritate (I.54) capătă forma:

$$\sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{r,k}(N_r, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{k,r}(N_k) + \tag{I.63}$$

$$+ \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N'_{kl}(N_k, N_l) + \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N'_{kr}(N_k, N_e) .$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Primul termen din partea stângă a relației (I.63) ne dă numărul de tranziții de pe nivelurile inferioare, începând cu cel de bază, pe nivelul de energie E_k, datorate excitării atomilor prin ciocniri de speța I cu electronii. Al doilea termen tot din partea stângă ne dă numărul de tranziții spontane de pe niveluri de energie mai înalte (tranziții în cascadă) pe același nivel de energie E_k. În partea dreaptă a relației (I.63) primul termen ne dă numărul de tranziții spontane pe niveluri de energie mai mică, iar al doilea termen ne dă numărul de tranziții spontane pe niveluri de energie mai mare datorite ciocnirilor de speța a 2-a cu electronii. Al treilea termen din partea dreaptă a relației (I.63) ne dă numărul de tranziții spontane pe niveluri de energie mai mică datorate ciocnirilor de speța a 2-a cu electronii.

Dacă rolul ciocnirilor de speța I și a 2-a cu electronii este mare în comparație cu rolul tranzițiilor spontane, atunci se pare că atomii sunt distribuiți după valorile energiilor conform legii Boltzman, cărora le corespunde o temperatură T_e. Prin urmare, numărul atomilor într-o stare oarecare E_k, va depinde numai de numărul atomilor din starea normală, N_0, de ponderea statistică g_0 și g_k și de temperatura T_e. Dar, în acest caz nu va depinde de valoarea secțiunii eficace Q_{ik}. În aceste condiții intensitatea liniilor spectrale se exprimă cu formula (I.52), adică este determinată de : temperatura electronică T_e, de ponderile statistice g_0 și g_k,de probabilitatea de tranziție A_{ki} și frecvența υ_{ki}.

Să analizăm și cazul când rolul ciocnirilor de speța a 2-a este așa de mic, încât poate fi neglijat. În afară de aceasta, pentru simplificare, vom presupune că excitarea atomilor prin ciocniri de speța 1 se face practic doar cu atomii aflați în starea fundamentală. În aceste condiții relația (I.63) se simplifică și capătă forma:

$$\Delta N_{0k}(N_0, N_e) + \sum_{l=k+1}^{\infty} \Delta N_{lk}(N_l) = \sum_{r=0}^{k-1} \Delta N_{kr}(N_k) \quad . \tag{I.64}$$

Termenii din relația (I.64) se pot scrie astfel:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\Delta N_{0k} = N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv$$

$$\Delta N_{lk} = N_l A_{lk}$$

$$\Delta N'_{kr} = N_k A_{kr} \ .$$

Înlocuind în (I.64) găsim:

$$N_k = \frac{N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} \ .$$

Înlocuind N_k, în (I.51) avem:

(I.65)
$$I_{ki} = \frac{N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\upsilon_{ki} + \frac{\sum_{l=k+1}^{\infty} N_l A_{lk}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\upsilon_{ki} \ .$$

Relația (I.65) poate fi aplicată cu succes pentru sistemele atomice aflate în coloana pozitivă a unei descărcări luminiscente (presiuni scăzute şi densități mici ale curenților de descărcare).

Primul termen din relația (I.65) ne arată dependența intensității liniei spectrale de secțiunea eficace Q_{0k}, care e determinată de excitările directe prin ciocniri de speța I cu electronii. Al doilea termen scoate în evidență dependența intensității liniei de tranzițiile în cascadă care sunt determinate de secțiunile eficace Q_{0l} $(l = k+1, k+2, ..., \infty)$.

În multe situații tranzițiile în cascadă au un rol important. Vom

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

încerca însă să scoatem în evidență excitările prin ciocniri directe cu electronii și în consecință vom neglija termenul al doilea din relația (I.65). În aceste condiții putem scrie:

$$I_{ki} = \frac{N_0 N_e \int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} A_{ki} h\upsilon_{ki} \quad . \tag{I.66}$$

Să analizăm raportul intensităților a două linii spectrale cu nivelul inferior comun și nivelurile superioare diferite. Să considerăm intervalul spectral dintre cele două linii mic. Presupunem că secțiunile eficace Q_{0l} și Q_{0k} ale celor două niveluri de energie mai mare depind la fel de viteza v. Admitem că aceste secțiuni eficace se deosebesc doar prin valorile lor în maximum. Considerăm, de asemenea, că v_{0k} și v_{0l} se deosebesc puțin unele de altele. În aceste condiții putem scrie egalitatea:

$$\frac{\int_{v_{0k}}^{\infty} Q_{0k}(v) F(v) v dv}{\int_{v_{0l}}^{\infty} Q_{0l}(v) F(v) v dv} \approx \frac{Q_{0k\,max}}{Q_{0l\,max}} \quad .$$

Raportul intensităților celor două linii spectrale devine:

$$\frac{I_{k0}}{I_{l0}} = \frac{\upsilon_{k0}}{\upsilon_{l0}} \frac{A_{k0}}{A_{l0}} \frac{\sum_{r=0}^{l-1} A_{lr}}{\sum_{r=0}^{k-1} A_{kr}} \frac{Q_{0k\,max}}{Q_{0l\,max}} \quad . \tag{I.67}$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 6. Tăriile oscilatorilor (intensităţi cuantice de oscilaţie)

În spectroscopie se foloseşte foarte frecvent noţiunea de tărie a oscilatorului definită de raportul dintre probabilitatea reală a tranziţiei emisiei spontane A_{ki} şi valoarea A_0 a probabilităţii de tranziţie corespunzătoare amortizării oscilaţiilor sarcinilor electrice ale oscilatorului clasic.

(I.68) $$f_{ki} = \frac{A_{ki}}{A_0} = \frac{A_{ki}}{\gamma_0} = \frac{\gamma}{\gamma_0}.$$

În cele ce urmează vom argumenta relaţia de definiţie (I.68). Conform electrodinamicii clasice, energia iniţială a unui oscilator datorită pierderilor de energie prin radiaţie va descreşte în timp după o lege exponenţială

(I.69) $$U = U_0 e^{-\gamma_0 t},$$

în care coeficientul de amortizare γ_0 nu depinde de amplitudinea iniţială şi de energia iniţială a oscilaţiilor.

Pentru a deduce expresia coeficientului de amortizare pornim de la (I.25) care ne dă energia emisă de oscilator în unitatea de timp şi în toate direcţiile posibile. Deci, putem admite că descreşterea energiei oscilatorului în timp va fi egală tocmai cu puterea de emisie, adică:

(I.70) $$-\frac{dU}{dt} = \overline{P} = \frac{e^2}{3c^3}\omega^4 a^2.$$

Considerând energia oscilatorului ca fiind egală cu $U = \frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2$, relaţia (I.70) o putem scrie sub forma: $-\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m_e \omega^2 a^2\right) = \frac{2e^2}{3c^3} \frac{\omega^2 a^2 \omega^2 m_e}{2m_e}$, şi de aici obţinem:

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.71) $$-\frac{dU}{dt}=\frac{2}{3}\frac{e^2\omega^2}{c^3 m_e}U.$$

Integrând această ecuație obținem pentru coeficientul de amortizare expresia:

(I.72) $$\gamma_0=\frac{2e^2\omega^2}{3c^3 m_e}=\frac{8\pi^2 e^2 \upsilon^2}{3m_e c^3}.$$

La deducerea coeficientului de amortizare am considerat că sarcina electrică a oscilatorului este egală cu cea a electronului şi prin urmare în relațiile (I.70)-(I.72) intervine masa electronului m_e. Acest coeficient de amortizare are, conform relației (I.69), dimensiunea inversului unui timp. Înlocuind toate mărimile constante din relația (I.72) şi considerând că avem de-a face cu o radiație monocromatică a cărei lungime de undă λ=500 nm, $\frac{\upsilon}{c}=20.000 cm^{-1}$, obținem pentru coeficientul de amortizare valoarea $\gamma_0=0.88\cdot 10^8 S^{-1}$.

Să stabilim legătura care există între coeficientul de amortizare γ_0 şi probabilitatea de tranziție (A_0) care intră în relația de definiție (I.68) şi care corespunde tocmai acestei situații. Admitem că în unitatea de volum există N_0 oscilatori identici. Energia lor totală va fi egală cu numărul de oscilatori de înmulțit cu energia inițială a unui singur oscilator, iar în timp, această energie va descreşte conform relației (I.69) adică:

(I.73) $$NU=N_0U_0e^{-\gamma_0 t}.$$

Din punct de vedere cuantic putem admite că inițial avem N_0 particule excitate (aflate într-o stare de energie superioară). Dacă considerăm că are loc o singură tranziție de pe nivelul de energie superior, pe cel inferior, numărul de particule excitate descreşte tot după o lege exponențială, de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

forma:

(I.74) $$N = N_0 e^{-A_0 t},$$

iar energia totală a particulelor excitate $(N_0 h\upsilon)$ va descreşte în timp după o lege asemănătoare:

(I.75) $$Nh\upsilon = N_0 h\upsilon \cdot e^{-A_0 t}.$$

Comparând relaţiile (I.73) şi (I.75) constatăm că cele două legi dau aceeaşi descreştere în timp a energiei dacă admitem:

(I.76) $$A_0 = \gamma_0 \quad \text{şi}$$

(I.77) $$U_0 = h\upsilon.$$

Facem sublinierea din nou că din punct de vedere clasic oscilatorii pierd energia iniţială în mod continuu, iar din punct de vedere cuantic, o pierd prin emisia de cuante de energie hυ. Cuantele de energie hυ pot fi emise de diferite particule şi la momente de timp diferite.

Analizând relaţiile (I.68), (I.72) şi (I.76) putem scrie următoarea expresie pentru tăria oscilatorului f_{ki}:

(I.78) $$f_{ki} = \frac{3m_e c^3}{8\pi^2 e^2 \upsilon^2} A_{ki},$$

iar pentru probabilitatea de tranziţie pentru emisie spontană relaţia:

(I.79) $$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2 \upsilon^2}{3m_e c^3} f_{ki}.$$

Din relaţia (I.79), rezultă şi faptul că tăria oscilatorului f_{ki} este fără

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dimensiuni, deoarece atât coeficientul de amortizare γ_0, cât şi probabilitatea de tranziţie pentru emisia spontană au dimensiunea S^{-1}.

Pentru a analiza cum se petrec lucrurile în cazul fenomenului de absorbţie de radiaţie este necesar să ţinem cont de relaţia de legătură dintre probabilitatea de tranziţie pentru emisie spontană şi probabilitatea de tranziţie pentru fenomenul de absorbţie dată de expresia (I.21). Făcând această înlocuire găsim:

(I.80) $$\frac{g_i}{g_k}\frac{8\pi h\upsilon_{ki}^3}{c^3}B_{ik}=\frac{8\pi^2e^2\upsilon^2}{3m_ec^3}f_{ki}$$

(I.81) $$B_{ik}=\frac{g_k}{g_i}\frac{\pi e^2}{3m_eh}\frac{1}{\upsilon}f_{ki}.$$

Comparând relaţiile (I.80) şi (I.81) observăm că tăriile oscilatorilor pentru absorbţie şi emisie se exprimă prin probabilităţile de tranziţie în mod simetric.

Înainte de a indica unele metode experimentale pentru determinarea tăriei oscilatorilor şi probabilităţile de tranziţie să legăm aceste mărimi de mărimile cu ajutorul cărora caracterizăm în practică o bandă (linie spectrală) de absorbţie sau emisie.

I. 7. Exprimarea probabilităţilor de tranziţie si a tăriei oscilatorilor în funcţie de caracteristicile semnalelor spectrale

Să facem raţionamentul pentru o linie spectrală, fie de absorbţie, fie de emisie dar să alegem pentru aceasta un contur de tip Doppler, contur care corespunde pentru cazul considerat de noi, adică pentru situaţia când particulele (sistemele atomice) sunt distribuite pe niveluri de energie conform legii Boltzman, iar după viteze conform legii de distribuţie Maxwell.

Energia emisă de un oscilator în unitatea de timp şi în toate

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

direcţiile fiind dată de relaţia următoare: $\overline{P} = \frac{16\pi^4 e^2 a^2 \upsilon^4}{3c^3}$, atunci energia emisă în unitatea de timp şi în unitatea de volum de către toţi oscilatorii existenţi care emit radiaţii de frecvenţă υ va fi dată de expresia:

(I.82) $$P^{\bullet} = \overline{P} \cdot N_{\upsilon} = \frac{16\pi^4 e^2 a^2}{3c^3} \upsilon^4 N_{\upsilon}.$$

În cazul general, numărul de oscilatori N_{υ} din unitatea de volum poate să nu coincidă cu numărul total de sisteme atomice de tipul considerat. Această afirmaţie este confirmată de faptul că chiar un singur atom poate să conţină mai mulţi oscilatori identici, sau un oscilator de un anumit tip poate fi rezultatul acţiunii mai multor atomi. Din această cauză presupunem că numărul de oscilatori care emit radiaţii de frecvenţă υ este dat de relaţia:

(I.83) $$N_{\upsilon} = f_{\upsilon} N,$$

în care f_{υ} are aceeaşi semnificaţie ca şi cea dată de relaţia (I.68), adică reprezintă tăria oscilatorului. Introducând această relaţie de definiţie în (I.82) găsim pentru energia emisă în unitatea de timp şi în unitatea de volum expresia:

(I.84) $$P^{\bullet} = \frac{16\pi^4 e^2}{3c^3} a^2 \upsilon^4 f_{\upsilon} N.$$

Absorbţia radiaţiilor electromagnetice de o anumită frecvenţă υ poate fi caracterizată cu ajutorul legilor absorbţiei. Astfel, fluxul energetic spectral ce corespunde unui anumit interval de frecvenţă υ şi υ+dυ îl scriem ca $\phi(\upsilon)d\upsilon$, iar micşorarea acestui flux la trecerea printr-un strat absorbant de grosime infinit mică dl după cum urmează:

(I.85) $$d[\phi(\upsilon)d\upsilon] = -\chi\phi(\upsilon)d\upsilon dl$$

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{d[\phi(\upsilon)d\upsilon]}{\phi(\upsilon)d\upsilon} = -\chi dl .$$

Integrând ultima expresie obţinem pentru fluxul energetic $\phi(\upsilon)d\upsilon$ care a trecut prin stratul absorbant de grosime finită l expresia:

(I.86) $$\phi_e(\upsilon)d\upsilon = \phi_0(\upsilon)d\upsilon e^{-\chi l} .$$

Mărimea χ se numeşte coeficient de absorbţie şi conform electrodinamicii clasice este egal cu:

(I.87) $$\chi_\upsilon = \frac{\pi e^2}{m_e c} N_\upsilon ,$$

unde N_υ reprezintă numărul de oscilatori din unitatea de volum care absorb radiaţii în intervalul de frecvenţă stabilit.

Să demonstrăm expresia coeficientului de absorbţie. În acest scop se porneşte de la expresia puterii radiaţiei absorbite de către un oscilator (v. Ec.I.11).

$$P_{iK} = N_i B_{iK} \rho(\upsilon) h\upsilon$$

$$\frac{P_{iK}^{abs}}{c\rho(\upsilon)} = \frac{N_i h\upsilon B_{iK}}{c} .$$

Acest raport defineşte absorbţia totală , care are semnificaţia fizică a coeficientului, χ_υ (are dimensiunea m^{-1} în S.I.).

$$\chi_\upsilon = \frac{N_i h\upsilon B_{ik}}{c}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$f_{ik} = \frac{g_k}{g_i} f_{ki}$$

$$f_{ki} = \frac{3m_e h\upsilon}{\pi e^2} \frac{g_i}{g_k} B_{ki}$$

$$\frac{g_i}{g_k} f_{ik} = \frac{3m_e h\upsilon}{\pi e^2} \frac{g_i}{g_k} B_{ik}$$

$$B_{ik} = \frac{1}{3} \frac{\chi_\upsilon c}{N_i h\upsilon},$$

$\frac{1}{3}$ apare datorită faptului că raportul ia in considerație un singur grad de libertate.

$$\frac{\pi e^2}{3m_e h\upsilon} f_{ik} = \frac{\chi_\upsilon c}{3N_i h\upsilon}, \quad f_{ik} = \frac{N(\upsilon)}{N_i}$$

$$\chi_\upsilon = \frac{\pi e^2}{3m_e c} N_i f_{ik}$$

$\chi_\upsilon = \frac{\pi e^2}{m_e c} N(\upsilon)$ S-a obținut astfel relația care trebuia demonstrată.

Raportul probabilităților de tranziție din formula (78) poate fi exprimat şi în funcție de raportul intensităților cuantice de oscilație (tăriile oscilatorilor) asociate celor două linii spectrale de emisie, ce au frecvențele de bază υ_{ki} şi respectiv υ_{kl}. În conformitate cu relația (I.79) avem:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.88)
$$A_{ki} = \frac{8\pi^2 e^2 \upsilon_{ki}^2}{3m_e c^3} f_{ki}$$
$$A_{kl} = \frac{8\pi^2 e^2 \upsilon_{Kl}^2}{3m_e c^3} f_{kl}$$

Făcând raportul găsim: $\frac{A_{kl}}{A_{ki}} = \frac{f_{kl}}{f_{ki}} \left(\frac{\upsilon_{kl}}{\upsilon_{ki}} \right)^2$.

În aceste condiții raportul intensităților devine:

(I.89)
$$\frac{I_{kl}}{I_{ki}} = \frac{f_{kl}}{f_{ki}} \left(\frac{\upsilon_{kl}}{\upsilon_{ki}} \right)^3.$$

În cazul folosirii raportului probabilităților de tranziție pentru fenomenul de absorbție avem:

(I.90)
$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_K} \frac{8\pi h \upsilon_{ki}^3}{c^3} B_{ik}$$
$$A_{kl} = \frac{g_l}{g_K} \frac{8\pi h \upsilon_{kl}^3}{c^3} B_{lk}$$

Din (I.90) găsim:

(I.91)
$$\frac{A_{ki}}{A_{kl}} = \frac{g_i}{g_l} \left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}} \right)^3 \frac{B_{ik}}{B_{lk}}.$$

Introducând (I.91) în (78) se obține:

(I.92)
$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l} \frac{B_{ik}}{B_{lk}} \left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}} \right)^4.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În relația (I.92) g_i și g_l sunt ponderile statistice ale nivelurilor de energie E_i și E_l. Utilizând probabilitățile de tranziție pentru absorbție, B_{ik} și B_{lk}, raportul intensităților celor două linii spectrale de emisie $\frac{I_{ki}}{I_{kl}}$ este proporțional cu raportul frecvențelor de bază la puterea a 4-a, ceea ce confirmă rezultatul obținut tratând fenomenul de emisie de radiație pornind de la legitățile din electrodinamica clasică (v. I.25).

Drept exemplu, să luăm un dublet din seria spectrală (nivelul energetic superior comun):

(I.93) $$np\cdot{}^2P_{1/2;3/2} - n's\cdot{}^2S_{12}.$$

În cazul când intervalul spectral dintre frecvențele de bază υ_1 și υ_2 este mic, raportul $\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}} \approx 1$ și din formula (I.89) găsim:

(I.94) $$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{f_{ki}}{f_{kl}}.$$

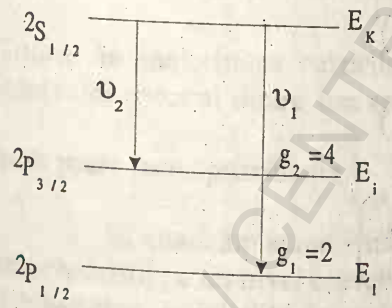


Fig. I.4. Schema nivelurilor dubletului $^2S_{1/2}\,{}^2P_{3/2}$; $^2S_{1/2}\,{}^2P_{1/2}$

$$\frac{I\left(^2P_{1/2}\cdot{}^2S_{1/2}\right)}{I\left(^2P_{3/2}\cdot{}^2S_{1/2}\right)} \approx \frac{f_{kl}}{f_{ki}} = \frac{f_1}{f_2}.$$

Raportul $\frac{f_1}{f_2}$ poate fi găsit pe cale experimentală, de exemplu folosind fenomenul de dispersie anormală. Este știut că intensitatea unei linii spectrale depinde și de ponderea statistică a nivelurilor între care are loc tranziția. Ținând cont de faptul că această pondere statistică este

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$g = 2j+1$, $g_2 = g_i = 4$ şi $g_1 = g_l = 2$.

În această situație relația (I.89) se poate scrie:

$$\left.\begin{aligned} N_i &= N_0 g_i A(T) e^{-\frac{E_i}{KT}} \\ N_l &= N_0 g_l A(T) e^{-\frac{E_l}{KT}} \end{aligned}\right| \quad \frac{N_i}{N_l} = \frac{g_i}{g_l} e^{-\frac{E_i - E_l}{KT}}$$

Dacă: $e^{-\frac{E_i - E_k}{KT}} \approx 1$; $N_i g_l = N_l g_i$; $\frac{N_i}{N_l} = \frac{g_i}{g_l}$

$$N_k = N_0 g_k A_k (T) e^{-\frac{E_k}{KT}}$$

$$N_k = N_i \frac{g_k}{g_i} e^{-\frac{E_k}{KT}} e^{\frac{E_i}{KT}}$$

$$N_k = N_l \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{E_k}{KT}} e^{\frac{E_i}{KT}}$$

$$I_{ki} = N_k g_k f_{ki} (\upsilon_{ki})^3$$

$$I_{kl} = N_k g_k f_{kl} (\upsilon_{kl})^3$$

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{N_i}{N_l} \frac{g_l}{g_i} \frac{f_{ki}}{f_{kl}} \left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}} \right)^3$$

$\frac{N_i}{N_l} \approx 1$ fiindcă nivelurile E_i şi E_l se consideră destul de apropiate.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} \approx \frac{2}{4} = \frac{1}{2}$$

(I.95)
$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l}\frac{f_{ik}}{f_{lk}}\left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}}\right)^3.$$

În aceste condiții raportul intensităților liniilor spectrale ale dubletului considerat devine:

(I.96)
$$\frac{I\left({}^2P_{1/2}\,{}^2S_{1/2}\right)}{I\left({}^2P_{3/2}\,{}^2S_{1/2}\right)} \approx \frac{1}{2}, \text{ deoarece s-a luat } \frac{f_1}{f_2} \approx 1.$$

În cazul unui dublet cu un interval spectral mare între frecvențele de bază ale celor două linii, exemplu dubletul Tl (Taliului): ${}^2P_{1/2} - {}^2S_{1/2} \Rightarrow \lambda = 3775\,\text{Å}$; ${}^2P_{3/2} - {}^2S_{1/2} \Rightarrow \lambda = 5350\,\text{Å}$, raportul intensităților liniilor, conform relației (I.95), devine:

$$\frac{I\left({}^2P_{3/2}\,{}^2S_{1/2}\right)}{I\left({}^2P_{1/2}\,{}^2S_{12}\right)} = \frac{g_1}{g_i}\frac{f_1}{f_2}\left(\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\right)^3 = \frac{2}{4}\left(\frac{26477}{18684}\right)^3 \approx 1.4$$

Totuși, în majoritatea cazurilor noi avem de-a face cu dubleți la care intervalul spectral dintre frecvențele de bază ale liniilor dubletului este mic și se poate face aproximația $\left(\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\right)^3 \approx 1$.

Să analizăm acum situația când obținem un dublet spectral în urma unor tranziții pe un nivel energetic inferior comun (Fig. I.5).
Ținând cont de relațiile de definiție (I.10-I.12) intensitatea liniilor spectrale este direct proporțională cu energia emisă în unitatea de timp și în toate direcțiile de către unitatea de volum a sursei.
Constanta de proporționalitate o luăm egală cu unitatea.

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

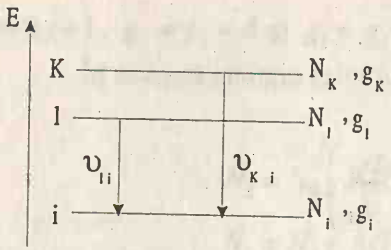


Fig. I.5 Schema nivelurilor pentru două linii spectrale cu nivelul inferior comun

(I.97)
$$\left.\begin{aligned} I_{ki} &= N_k A_{ki} h\upsilon_{ki} \\ I_{li} &= N_l A_{li} h\upsilon_{li} \end{aligned}\right| \qquad \frac{I_{ki}}{I_{li}} = \frac{N_k}{N_l}\frac{A_{ki}}{A_{li}}\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{li}}$$

Admițând realizarea echilibrului termodinamic, sistemele atomice vor fi distribuite pe diferite niveluri de energie conform statisticei Boltzman. Dacă se ia în considerare şi ponderea statistică a nivelurilor de energie E_k şi E_l, respectiv g_k şi g_l, ecuația (I.97) devine:

(I.98)
$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{N_k}{N_l}\frac{g_k}{g_l}\frac{f_{ki}}{f_{li}}\left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{li}}\right)^3$$

Aşa cum se vede din relația (I.97) şi (I.98) în această situație raportul intensităților liniilor este determinat, ca şi în cazul precedent, de raportul probabilităților de tranziție, de raportul frecvențelor şi de raportul tăriei oscilatorilor. Dar în situații de acest gen intervine şi raportul numărului de sisteme atomice aflate în cele două stări de energie E_k şi E_l, de pe care au loc tranziții pe nivelul comun de energie E_i, adică $\frac{N_k}{N_l}$. În acest caz nu se poate trage nici o concluzie referitor la raportul intensităților liniilor spectrale considerate, fiindcă numărul de sisteme atomice aflate pe diferite niveluri de energie mai mare depinde în primul rând de modul de excitare al sistemelor atomice. De exemplu, dacă are loc o excitare optică selectivă se poate "popula" cu sisteme atomice doar unul din niveluri. În acest caz, în spectrul de fluorescență se observă doar una dintre liniile spectrale (fluorescență indusă).

Dacă admitem că şi de această dată se realizează echilibru

BCU IAŞI - CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

termodinamic, putem scrie:

(I.99)
$$\left.\begin{aligned} N_k &= N_0 g_k A(T) e^{-\frac{E_k}{KT}} \\ N_l &= N_0 g_l A(T) e^{-\frac{E_l}{KT}} \end{aligned}\right| \quad \frac{N_k}{N_l} = \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{E_k - E_l}{KT}}.$$

Înlocuind (I.99) în (I.98) obținem:

(I.100)
$$\frac{I_{ki}}{I_{li}} = \frac{g_k}{g_l}\frac{g_l}{g_k}\frac{f_{ik}}{f_{il}}\left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{li}}\right)^3 e^{-\frac{E_k - E_l}{KT}}.$$

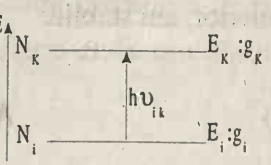
Dacă intervalul spectral dintre cele două linii ale dubletului este mic, atunci se pot face aproximațiile:

$\left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{li}}\right)^3 \approx 1$; $e^{-\frac{E_k - E_l}{KT}} \approx 1$. Relația (I.100) devine:

$$\frac{I_{ki}}{I_{li}} = \frac{f_1}{f_2}.$$

a) Puterea radiației absorbită de unitatea de volum:

$$P_{ik} = N_i \rho(\upsilon) B_{ik} h\upsilon_{ik}$$



Puterea radiației absorbită de întreg stratul absorbant este:

(I.101)
$$dP' = N_i \rho(\upsilon) B_{ik} h\upsilon_{ik} dl dS_n$$

b) Puterea radiației absorbite trebuie să fie egală cu micşorarea fluxului energetic în acel strat absorbant, în domeniul spectral:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$dP' = d[\phi(\upsilon)d\upsilon]$$

$$d[\phi(\lambda)d\upsilon] = \chi_\upsilon \phi(\upsilon)d\upsilon dl$$

$$\rho(\upsilon) = \frac{\phi(\upsilon)}{dS_n dl} t \Rightarrow$$

$$\phi(\upsilon) = \rho(\upsilon)cdS_n$$

(I.102) $$dP' = c\chi_\upsilon \rho(\upsilon)d\upsilon dl dS_n$$

(I.103) $$dP' = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\upsilon)d\upsilon \rho(\upsilon)dl dS_n$$

Pentru ca relațiile (I.101) şi (I.103) să fie identice trebuie ca: $N(\upsilon)d\upsilon = f_{ik}N_i$; $N_i = \frac{N(\upsilon)d\upsilon}{f_{ik}}$

Impunem egalitatea dintre cele două relații:

(I.104) $$\frac{N(\upsilon)d\upsilon}{f_{ik}} \rho(\upsilon)B_{ik}h\upsilon_{ik}dl dS_n = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\upsilon)d\upsilon \rho(\upsilon)dl dS_n$$

$$B_{ik} = \frac{\pi e^2}{m_0} \frac{1}{h\upsilon_{ik}} f_{ik}.$$

Dar, anterior, am stabilit:

(I.105) $$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h\upsilon_{ik}^3}{c^3} B_{ik}.$$

Înlocuim (I.104) în (I.105) şi găsim: $A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h\upsilon_{ik}^3}{c^3} \frac{\pi e^2}{m_0} \frac{1}{h\upsilon_{ik}} B_{ik}$

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

(I.106) $$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k}\frac{8\pi^2 e^2}{m_0 c^3}\upsilon_{ik}^2 f_{ik}.$$

În mod analog pentru A_{kl} avem:

(I.107) $$A_{ki} = \frac{g_l}{g_k}\frac{8\pi^2 e^2 \upsilon_{ik}^2}{m_0 c^3} f_{lk}.$$

Facem raportul între (I.106) şi (I.107):

(I.108) $$\frac{A_{ki}}{A_{kl}} = \frac{g_i}{g_k}\frac{f_{ik}}{f_{lk}}\left(\frac{\upsilon_{ik}}{\upsilon_{lk}}\right)^2.$$

Înlocuim (I.108) în formula (78), găsim:

$$\frac{I_{ki}}{I_{kl}} = \frac{g_i}{g_l}\frac{f_{ik}}{f_{lk}}\left(\frac{\upsilon_{ki}}{\upsilon_{kl}}\right)^3 \quad \text{aici s-a luat:} \quad \begin{vmatrix}\upsilon_{ki} = \upsilon_{ik} \\ \upsilon_{kl} = \upsilon_{lk}\end{vmatrix}.$$

În aceste condiţii energia absorbită în unitatea de timp în stratul de grosime dl şi de suprafaţă dS_n (suprafaţa normală la direcţia fasciculului de radiaţie) este egală cu însăşi micşorarea fluxului energetic iniţial, adică: $dP = -d(\phi_\upsilon d\upsilon) = -\chi_\upsilon \phi(\upsilon) d\upsilon dl$. Pe de altă parte între densitatea de radiaţie din unitatea de volum $\rho(\upsilon)d\upsilon$ şi fluxul de radiaţie emis sau absorbit în unitatea de timp avem relaţia:

(I.109) $$\phi(\upsilon)d\upsilon = c\rho(\upsilon)d\upsilon dS_n,$$

în care c – este viteza de propagare a radiaţiilor electromagnetice iar $\rho(\upsilon)$ - densitatea de radiaţie de volum care corespunde intervalului de frecvenţe considerat. În aceste condiţii energia absorbită în unitatea de volum şi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unitatea de timp va fi egală cu:

(I.110) $$dP = \chi_\upsilon c\rho(\upsilon)d\upsilon \cdot dl \cdot dS_n .$$

Înlocuind aici expresia coeficientului de absorbție dată de relația (I.87) găsim:

(I.111) $$dP = \frac{\pi e^2}{m_0} N(\upsilon)\rho(\upsilon)d\upsilon \cdot dl \cdot dS_n .$$

Să admitem că avem o bandă spectrală de emisie sau absorbție al cărei contur este determinat în primul rând de efectul Doppler. În cazul când ne referim la absorbția sau emisia de radiații de către atomi, atunci spunem că avem de-a face cu linii spectrale.

Să admitem că direcția vectorului viteză al particulei care emite face un unghi θ cu direcția ce unește particula cu aparatul spectral care urmează să înregistreze radiația (Fig. I.6).

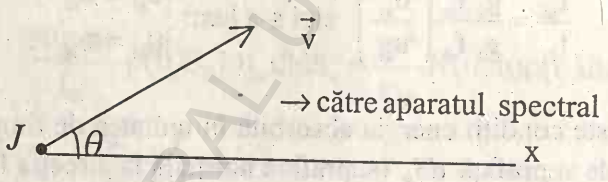


Fig. I.6 Direcția relativă a vitezei particulei J

Conform efectului Doppler, dacă frecvența radiației emise de particula J este υ_0, aparatul spectral va înregistra o frecvență

(I.112) $$\upsilon = \upsilon_0 \left(1 + \frac{v \cos\theta}{c} \right).$$

Luând în considerație direcția x în care se găsește aparatul spectral relația (I.112) devine:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.113) $$\upsilon = \upsilon_0\left(1+\frac{v_x}{c}\right).$$

Dacă ţinem cont de mişcarea termică dezordonată a atomilor şi moleculelor atunci distribuţia sistemelor atomice după viteze va fi dată de legea lui Maxwel (la echilibru termodinamic). În acest caz probabilitatea ca viteza v_x a particulei considerate să se găsească în intervalul de viteze v_x şi $v_x + dv_x$ este dată de relaţia :

(I.114) $$dA = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta v_x^2} dv_x, \text{ unde } \beta = \frac{\mu}{2RT},$$

iar μ are semnificaţia masei atomice sau moleculare a particulei care emite; R – constanta gazelor perfecte; T – temperatura în Kelvin.

Din relaţia (I.113) obţinem: $v_x = \frac{c}{\upsilon_0}(\upsilon - \upsilon_0)$ şi diferenţiind avem : $dv_x = \frac{c}{\upsilon_0} d\upsilon$. Valorile obţinute le înlocuim în (I.114) şi găsim:

(I.115) $$dA = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} e^{-\beta c^2\left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2} \frac{c}{\upsilon_0} d\upsilon$$

Cunoaştem, de asemenea, că intensitatea radiaţiei emise $(I_\upsilon d\upsilon)$ în intervalul de frecvenţă υ şi $\upsilon + d\upsilon$ este proporţională cu numărul de particule (sisteme atomice) care emit radiaţii cu frecvenţe în intervalul considerat. Dar acest număr de particule va fi proporţional cu probabilitatea ca acestea să se deplaseze cu viteze cuprinse în intervalul v_x şi $v_x + dv_x$ şi prin urmare distribuţia de intensităţi condiţionată de efectul Doppler va fi dată de legea:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.116) $$I_\upsilon = I_0 e^{-\beta c^2\left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2}.$$

Conturul unei astfel de distribuții este arătat în fig. I.7.

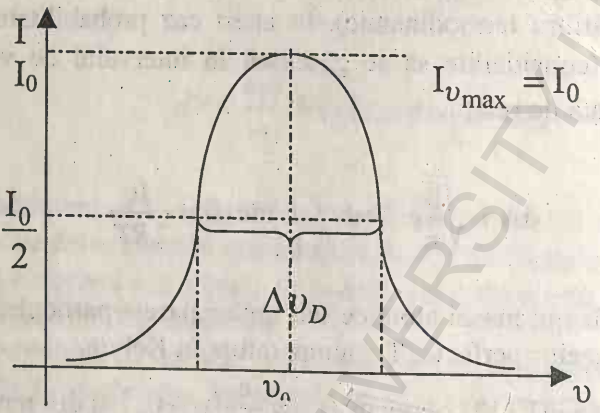


Fig. I.7 Conturul Doppler al unei linii spectrale de emisie

Semilărgimea unei benzi spectrale simetrice, prin definiție este dată de lărgimea benzii considerate măsurată în locul pentru care $I_\upsilon = \frac{1}{2} I_{\upsilon max}$.

Impunând această condiție, ecuația (I.116) devine: $\frac{1}{2} = e^{-\beta c^2\left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2}$ sau încă:

$\beta c^2\left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right) = \ln 2$. Din ultima relație avem:

(I.117) $$\upsilon = \upsilon_0 \pm \frac{\upsilon_0}{c}\sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}}.$$

Banda spectrală fiind simetrică semilărgimea conturului Doppler considerat va fi egală cu:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.118) $$\Delta\upsilon_D = \frac{2\upsilon_0}{c}\sqrt{\frac{\ln 2}{\beta}} = \frac{2\upsilon_0}{c}\frac{\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\frac{\mu}{2RT}}} = \frac{2\upsilon_0}{c}\sqrt{\frac{2\ln 2 \cdot RT}{\mu}}.$$

Dacă vrem să exprimăm semilărgimea $\Delta\nu_D$ a bandei de emisie în scala lungimilor de undă avem:

(I.119) $$\Delta\lambda_D = \frac{2\lambda}{c}\sqrt{\frac{2\ln 2 \cdot RT}{\mu}}.$$

Subliniem faptul că semilărgimea distribuției de intensități cu un contur Doppler este proporțională cu $\sqrt{\frac{T}{\mu}}$ [v. (I.118) și (I.119)].

Să considerăm acum o bandă de absorbție. În acest caz este mai comod să exprimăm conturul în funcție de valoarea coeficientului de absorbție χ și de frecvența radiației electromagnetice absorbite (Fig. I.8)

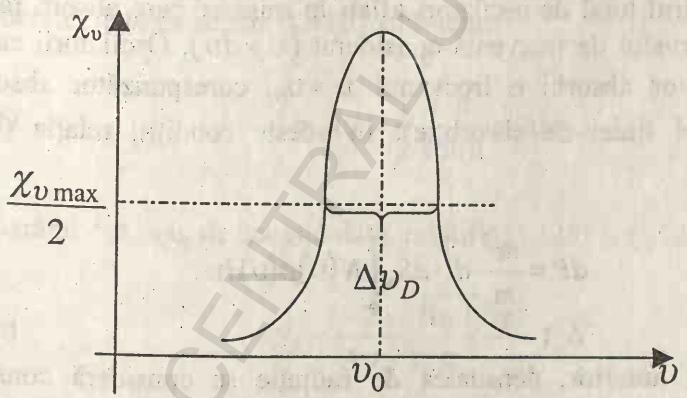


Fig. I.8 Conturul Doppler al unei linii spectrale de absorbție

Raționamentul făcut în cazul benzilor spectrale de emisie este valabil și pentru benzile de absorbție și prin analogie relația (I.116) devine:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.120) $$\chi = \chi_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\upsilon - \upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2}.$$

Se păstrează şi în acest caz condiţia impusă pentru definirea semilărgimii benzii spectrale de absorbţie.

Ţinând cont de cele prezentate, energia totală absorbită în unitatea de timp şi pe întreg conturul liniei spectrale nu poate fi exprimată de relaţia (I.110), ci de o expresie în care să integrăm pe toată lărgimea liniei considerate, adică:

(I.121) $$dP = c \cdot dl \cdot dS_n \rho(\nu) \int_0^\infty \chi(\nu) d\nu.$$

Menţionăm că în relaţia (I.121) densitatea de radiaţie din unitatea de volum $\rho(\upsilon)$ s-a considerat constantă pe intervalul de frecvenţă ce corespunde lărgimii liniei spectrale.

Energia totală absorbită în unitatea de timp se poate exprima şi în funcţie de numărul total de oscilatori aflaţi în mişcare care absorb radiaţia cuprinsă în intervalul de frecvenţă considerat $(\upsilon + d\upsilon)$. Oscilatorii care nu se deplasează vor absorbi o frecvenţă $\upsilon = \upsilon_0$, corespunzător absorbţiei maxime (centrul liniei de absorbţie). În aceste condiţii, relaţia (I.111) devine:

(I.122) $$dP = \frac{\pi e^2}{m_0} dl \cdot dS_n \int_0^\infty N(\upsilon)\rho(\upsilon) d\upsilon.$$

Ca şi în cazul anterior, densitatea de radiaţie se consideră constantă, $\rho(\upsilon)$=const, în limitele lărgimii liniei spectrale şi integrala din relaţia (I.122) o putem scrie astfel: $\int_0^\infty N(\upsilon)\rho(\upsilon)d\upsilon = \rho(\upsilon)\int_0^\infty N(\upsilon)d\upsilon = \rho(\upsilon)N_\upsilon$, unde N_υ - reprezintă numărul total de oscilatori care absorb radiaţia de frecvenţă

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

υ. Ținând cont și de relația (I.83), ecuația (I.122) se poate exprima în felul următor:

(I.123) $$dP = \frac{\pi e^2}{m_0} \rho(\upsilon) f \upsilon N \cdot dl \cdot dS_n ,$$

unde N – reprezintă numărul total de sisteme atomice aflate în unitatea de volum. Comparând relațiile (I.121) și (I.123) găsim:

(I.124) $$\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon = \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_0 N .$$

Să calculăm integrala ce intervine în ecuația (I.124). Pentru aceasta ne folosim de ecuația (I.120) și putem scrie: $\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon = \chi_0 \int_0^\infty e^{-\beta c^2 \left(\frac{\upsilon - \upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2} d\upsilon$.

Efectuând integrala și ținând cont și de valoarea semilărgimii liniei spectrale considerate, dată de relația (I.118), obținem:

(I.125) $$\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \chi_0 \Delta\upsilon_D .$$

Comparând din nou, de această dată, relațiile (I.125) și (I.124) avem:

(I.126) $$\chi_0 = \frac{2}{\Delta\upsilon_D}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{\pi e^2}{m_0 c} f_\upsilon N .$$

Se constată că produsul $f_\upsilon N$ este legat direct de valoarea absorbției în

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 8. Metode de determinare a probabilităților de tranziție și a tăriei oscilatorilor

Înainte de a descrie unele metode experimentale de determinare a probabilităților de tranziție și a tăriei oscilatorilor să prezentăm principiile ce stau la baza acestor metode

a) O metodă directă de determinare a probabilității de tranziție pentru emisia spontană, A_{ki}, se bazează pe măsurarea timpului de stingere a fluorescenței liniei spectrale. De exemplu pentru tranziția $6s6p\ ^3P_1 \rightarrow 6s^2\ ^1S_0$ (λ=2536Å) din spectrul mercurului, probabilitatea de tranziție este egală cu $A_{ki} = 1{,}02 \cdot 10^7 s^{-1}$, iar puterea oscilatorului f=0,029.

b) Revenind la cele prezentate în paragraful unde am definit probabilitățile de tranziție, din expresia energiei emise în unitatea de timp și în unitate de volum (I.10) obținem:

(I.127) $$A_{ki} N_k = \frac{P_{ki}}{h\upsilon_{ki}}.$$

Reamintim că N_k reprezintă numărul sistemelor atomice care se găsesc pe nivelul superior de energie (starea excitată k). În condiții obișnuite de lucru (cu surse clasice) densitatea de radiație $\delta(\upsilon_{ki})$ este mică și putem neglija energia emisă în unitatea de timp și în unitatea de volum datorită procesului de emisie forțată. În aceste condiții puterea radiației emise P_{ki} din relația (I.127) coincide practic cu puterea emisiei spontane în unitate de volum, care se poate măsura. Deci, folosind relația (I.127) putem găsi probabilitatea de tranziție pentru fenomenul de emisie spontană, dacă cunoaștem numărul total de sisteme din unitatea de volum ce se află în starea excitată E_k. Această valoare o putem calcula dacă pornim de la o stare de echilibru termodinamic pentru sistemele atomice considerate. În acest caz, conform legii lui Boltzman avem:

$$N_k = \frac{g_k}{g_i} N_0 e^{-\frac{E_k - E_0}{KT}}, \tag{I.128}$$

unde N_0 reprezintă concentrația sistemelor atomice în starea normală, de bază (de energie inferioară). E_k și E_0 reprezintă energiile sistemelor atomice în stările de energie superioară și respectiv în starea normală. Experiența arată că pentru temperaturi nu prea mari și pentru sisteme atomice ce au stările de energie superioară destul de depărtate de starea inferioară (normală) valoarea lui N_0 coincide practic cu numărul total de sisteme N existente în unitatea de volum. Pentru sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori, numărul total de sisteme din unitatea de volum se poate afla cunoscându-se temperatura, presiunea din incinta (cuva) considerată și masa atomică. Determinând în acest fel pe N_k , putem calcula probabilitatea de tranziție pentru emisia spontană A_{ki}, și prin urmare și tăria oscilatorului f_{ki}.

Dacă sistemele atomice nu se găsesc în echilibru termodinamic, nu putem să calculăm valoarea lui N_k și, în acest caz, cu metoda descrisă vom reuși să determinăm doar probabilitatea de tranziție relativă pentru o serie de linii spectrale care au nivelul energetic superior comun. Având probabilitatea de tranziție relativă, cu ajutorul relației (I.95) putem să calculăm valoarea relativă a tăriei oscilatorilor f_{ki} pentru linii spectrale care rezultă în urma unor tranziții ce au nivelul energetic superior comun. Aici intervine și un element de tehnică experimentală. Măsurând puterea radiației emise de un element de volum din sursă, chiar și în condițiile când sursa este perfect uniformă, nu putem considera că ceea ce măsurăm este însăși puterea totală a radiației emise, deoarece chiar și în interiorul sursei se produce fenomenul de absorbție a radiațiilor electromagnetice (autoabsorbție). Pentru a evita acest neajuns trebuie să lucrăm fie cu surse alcătuite din straturi emisive foarte subțiri, fie să introducem corecții pentru eliminarea fenomenului de autoabsorbție în cazul când lucrăm cu surse obișnuite.

Având în vedere unele neajunsuri ce se întâmpină atunci când sunt folosite metodele de determinare a probabilităților de tranziție și a tăriei oscilatorilor bazate pe fenomenul de emisie spontană, să analizăm în continuare metodele bazate pe fenomenul de absorbție pentru determinarea

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aceloraşi mărimi.

Fie $\phi_0(\upsilon)d\upsilon$ fluxul energetic spectral de radiaţie ce cade pe un strat absorbant de vapori de grosime l. Dacă absorbţia nu este mare şi este îndeplinită condiţia $\chi_\upsilon l << 1$, fluxul absorbit poate fi exprimat astfel: $\phi_0(\upsilon)d\upsilon - \phi_e(\upsilon)d\upsilon = \phi_0(\upsilon)d\upsilon \cdot \chi_\upsilon l$ de unde

(I.129) $$\frac{\phi_0(\upsilon)d\upsilon - \phi_e(\upsilon)d\upsilon}{\phi_0(\upsilon)} = \chi_\upsilon l d\upsilon .$$

Ţinând cont că liniile spectrale sunt de lărgime finită relaţia (I.129) poate fi scrisă sub forma:

(I.130) $$\int \frac{\phi_0(\upsilon)d\upsilon - \phi_e(\upsilon)d\upsilon}{\phi_0(\upsilon)} = l\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon .$$

Mărimea $\int \frac{\phi_0(\upsilon)d\upsilon - \phi_e(\upsilon)d\upsilon}{\phi_0(\upsilon)} = A$ o numim "absorbţie totală" şi poate fi calculată dacă noi măsurăm fluxul incident şi fluxul emergent din stratul de vapori absorbant de grosime l.

Dacă scriem relaţia (I.124) sub forma

(I.131) $$f_{ik}N_i = \frac{m_0 c}{\pi e^2}\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon$$

şi o comparăm cu (I.130) găsim:

(I.132) $$A = \frac{\pi e^2}{m_0 c} l \cdot f_{ik} N_i$$

unde N_i reprezintă concentraţia atomilor de pe nivelul inferior, nivel de pe care se produce absorbţia ce determină apariţia liniei spectrale considerate.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Analizând relația (I.132) constatăm următoarele. Absorbția totală A este o mărime care se poate măsura şi prin urmare cu ajutorul relației (I.132) putem calcula valoarea $f_{ik}N_i$. Condiția ce trebuie îndeplinită pentru astfel de măsurători este ca produsul $\chi_\upsilon l \ll 1$ pe întregul interval de frecvențe cuprins de linia spectrală. A doua condiție care trebuie îndeplinită este să putem determina concentrația N_i a sistemelor atomice ce se găsesc în starea de bază (normală). În practică se construieşte un grafic al dependenței absorbției totale A în funcție de concentrația sistemelor atomice N_i pe nivelul de bază N_i. Conform relației (I.132) un asemenea grafic trebuie să reprezinte o dependență liniară.

Dacă instalația experimentală pe care se lucrează permite obținerea conturului liniei spectrale, atunci folosind o metodă grafică se poate calcula integrala $\int_0^\infty \chi_\upsilon d\upsilon$ şi folosind relația (I.131) putem găsi produsul $f_{ik}N_i$.

Pentru linii spectrale al căror contur este de tip Doppler putem să calculăm produsul $f_{ik}N_i$ măsurând direct doar absorbția maximă (pentru centrul liniei) şi semilărgimea $\Delta\upsilon_D$. Folosim pentru calcule în acest caz ecuația (I.126) pe care o scriem sub forma:

(I.133)
$$f_{ik}N_i = \frac{mc}{e^2\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}}\frac{\Delta\upsilon_D}{2}\chi_0 .$$

Relația aceasta se aplică cu succes pentru aflarea tăriei (puterii) oscilatorilor dacă se lucrează cu sisteme atomice aflate în stare de gaz sau de vapori la presiuni scăzute şi când putem considera că conturul liniilor spectrale este de tip Doppler.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

I. 9. Influența autoabsorbției asupra intensității liniilor spectrale

Acest fenomen într-o măsură sau alta are loc întotdeauna, iar dacă s-ar neglija influența reabsorbției în multe situații ar duce la erori grave.

Să considerăm o sursă sub forma unui baston care ilumineză uniform pe toată lungimea l. In această sursă considerăm un element, de volum dSdx, care se află la o distanță x de capătul din stânga al sursei (Fig. I.9).

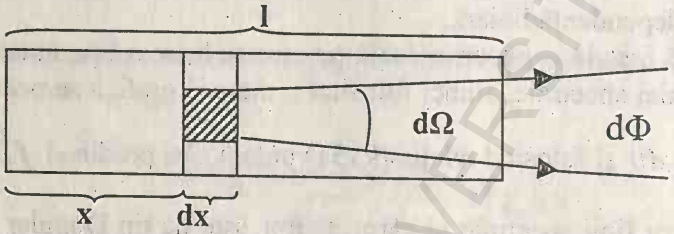


Fig. I.9 Calculul fluxului emis de o sursă omogenă sub formă de baston

Fluxul spectral energetic de radiații cuprins în intervalul ν, ν+dν obținut de la un element de volum din sursă şi cuprins în interiorul unghiului solid dΩ, îl putem scrie sub forma:

(I.134) $$d\phi_0(\upsilon)d\upsilon = \frac{1}{4\pi} dP \cdot dS \cdot dx \cdot d\Omega,$$

unde dP reprezintă puterea radiației emis de elementul de volum şi cuprinsă în intervalul de frecvențe ν, ν+dν.

Relația (I.134) poate fi obținută făcând următorul raționament. Sursa emite radiații în toate direcțiile posibile.

În acest caz: dP·dSdx îl putem considera fluxul energetic total emis în unghiul solid 4π ,de elementul de volum dV=dSdx. Deci:

Dacă dPdSdx.....4π, atunci

$d\phi_0(\nu)d\nu$.....$d\Omega$. De aici obținem:

BCU IAŞI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$d\phi_0(\upsilon)d\upsilon = \frac{1}{4\pi} dP \cdot dS \cdot dx \cdot d\Omega$$

La trecerea fasciculului de flux, $\Phi_0(\nu)d\nu$, prin coloana sursei care emite radiații, se produce fenomenul de autoabsorbție. Din sursa sub formă de baston va ieşi un fascicul care are un flux de mărime:

(I.135) $$d\phi_{(l-x)}(\upsilon)d\upsilon = d\phi_0(\upsilon)e^{-\chi_\upsilon(l-x)}d\upsilon.$$

Folosind relația (I.134), relația (I.135) devine:

(I.136) $$d\phi_{(l-x)}(\upsilon)d\upsilon = \frac{1}{4\pi} dP \cdot dS \cdot d\Omega e^{-\chi_\upsilon(l-x)}d\upsilon \cdot dx.$$

Fluxul total al fasciculului, de la întreaga coloană de sursă, se obține integrând relația (I.136) între limitele 0 şi l. In aceste condiții putem scrie:

(I.137) $$\int_0^{\Delta\phi_\nu} d\phi(\upsilon)d\upsilon = \frac{1}{4\pi} dP \cdot dS \cdot d\Omega \cdot d\upsilon \int_0^l e^{-\chi_\upsilon(l-x)}dx.$$

Relația (I.137) devine:

(I.138) $$\Delta\phi(\upsilon)d\upsilon = \frac{1}{4\pi}\frac{dP}{\chi_\upsilon} \cdot dS \cdot d\Omega\left(1 - e^{-\chi_\upsilon l}\right).$$

Noi am definit deja intensitatea liniei spectrale I_ν ca fiind o mărime proporțională cu puterea radiației emise de unitatea de volum din sursă, dP. Vom defini acum intensitatea liniei spectrale într-un alt mod: Intensitatea liniei spectrale I' o considerăm ca fiind o mărime proporțională cu fluxul $\Delta\Phi(\nu)d\nu$, care iese din sursa de radiație considerată. Folosind relația (I.138), găsim următoarea relație între I şi I':

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.139) $$\frac{I'}{I} \approx \frac{1-e^{-\chi_\upsilon l}}{\chi_\upsilon},$$

sau considerând coeficientul de proporționalitate egal cu unitatea, avem:

(I.140) $$\frac{I'}{I} = \frac{1-e^{-\chi_\upsilon l}}{\chi_\upsilon}.$$

$$e^{-\chi_\upsilon l} \approx 1-\chi_\upsilon l$$

Aparatul spectral va înregistra un semnal proporțional cu fluxul care ajunge la el. Deci intensitatea măsurată de aparatul spectral va fi proporțională cu I'. Conform relației (I.139) putem afirma că în prezența fenomenului de autoabsorbție, intensitatea măsurată I' se deosebește de intensitatea spectrală I, determinată de puterea radiației emise de unitatea de volum din sursă.

Să analizăm câteva cazuri limită ale relației (I.140).

a) Densitate optică mică (extincție) a sursei de radiații (absorbție mică): $\chi_\upsilon l << 1$. În acest caz putem considera, în primă aproximație, că intensitatea spectrală ce o măsoară aparatul spectral este direct proporțională cu lungimea sursei, l.

(I.141) $$I' = I \cdot l.$$

b) Sursa de radiații sub formă de baston prezintă o densitate optică (absorbție) mare ($\chi_\upsilon l >> 1$). În acest caz conform formulei (I.140), în primă aproximație găsim:

(I.142) $$I' = \frac{I}{\chi_\upsilon}.$$

În acest caz intensitatea spectrală observată I' atinge o valoare "limită", după care încetează să mai crească pe măsură ce mărim în continuare lungimea

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sursei 1 (Fig. I.10).

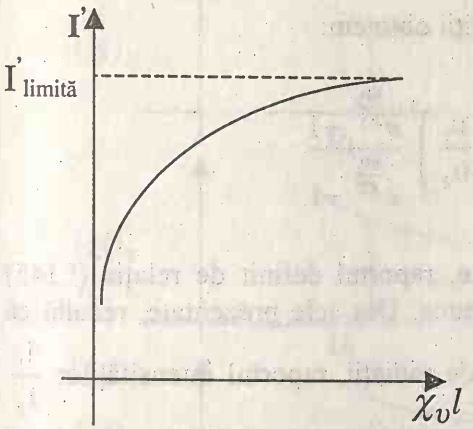


Fig. I.10 Dependența intensității liniei în funcție de densitatea optică ($\chi_\upsilon l$)

Pentru raportul intensităților a două linii spectrale $\frac{I_1'}{I_2'}$, în condițiile în care densitatea optică este mică, conform relației (7) avem:

$$\frac{I_1'}{I_2'} = \frac{I_1}{I_2}, \tag{I.143}$$

adică intensitățile liniilor spectrale "observate" I' sunt proporționale cu puterea radiației emise de unitatea de volum din sursă, dP.

În cazul în care liniile spectrale aparțin unui multiple, relația (I.143) poate fi scrisă și sub forma relațiilor (I.65), (I.94) de la paragraful precedent (excitarea sistemelor atomice).

Pentru densități optice mari, raportul $\frac{I_1'}{I_2'}$, folosind (I.142) devine:

$$\frac{I_1'}{I_2'} = \frac{I_1}{I_2} \cdot \frac{\chi_{\upsilon_2}}{\chi_{\upsilon_1}}, \tag{I.144}$$

adică în acest caz raportul $\frac{I_1'}{I_2'}$ nu coincide cu raportul $\frac{I_1}{I_2}$.

În condițiile în care se realizează echilibru termodinamic în sursa considerată, raportul intensităților liniilor spectrale $\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)_{\text{limita}}$ (vezi fig. I.10)

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

tinde să devină egal cu raportul densităților de radiație, $\frac{\rho(\upsilon_1)}{\rho(\upsilon_2)}$, densități ce satisfac legea lui Planck. În aceste condiții obținem:

(I.145) $$\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)_{\text{limita}} = \left(\frac{\upsilon_1}{\upsilon_2}\right)^3 \frac{e^{\frac{h\upsilon_2}{KT}} - 1}{e^{\frac{h\upsilon_1}{KT}} - 1}$$

Pentru linii spectrale apropiate, raportul definit de relația (I.145) tinde, la limită, să devină egal cu unitatea. Din cele prezentate, rezultă că pentru densități optice mici ale sursei de radiații, raportul intensităților $\frac{I_1'}{I_2'}$ satisface egalitățile (I.51), (I.65) din paragraful precedent. Odată cu creşterea densităților optice, acest raport tinde să ia o valoare apropiată de valoarea raportului densităților de radiații date de legea lui Planck, iar la limită tinde să devină egal cu unitatea (Fig. I.11).

Dacă nu se realizează echilibrul termodinamic, deci nu este satisfăcută legea lui Boltzman, raportul intensităților a două linii spectrale apropiate poate lua orice valoare. De exemplu, linia mai intensă poate să fie slăbită de fenomenul de autoabsorbție, astfel încât aparatul spectral să înregistreze o linie spectrală mai slabă decât o alta care pentru densități optice mici era mult mai mică în intensitate.

Să luăm în considerație lărgimea finită a liniilor spectrale. În acest caz prin intensitatea liniei spectrale trebuie să înțelegem intensitatea integrală, determinată de toată lărgimea liniei spectrale. Admitem că forma liniei este determinată doar de efectul Doppler. Presupunem, de asemenea, că atât liniile spectrale de absorbție, cât şi cele de emisie au aceeaşi formă pentru conturul lor.

BCU IAŞI / CLUJ UNIVERSITY LIBRARY

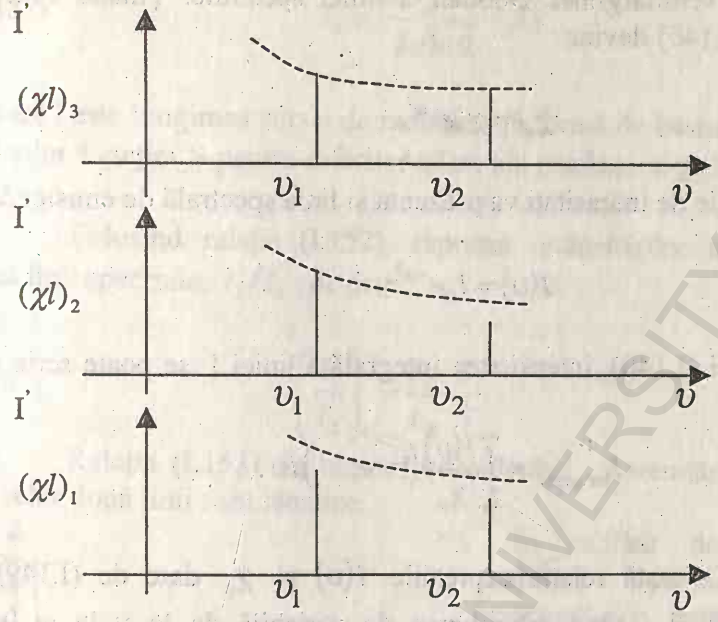


Fig.I.11 Tendința de egalizare a intensităților liniilor spectrale a două linii odată cu creșterea densității optice

$$(\chi l)_3 > (\chi l)_2 > (\chi l)_1$$

În aceste condiții, coeficientul de absorbție χ este dat de relația (I.146).

(I.146) $$\chi_\upsilon = \chi_0 e^{-\beta c^2 \left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right)^2}.$$

Pentru a aduce la o formă mai simplă relația (12) introducem mărimea:

(I.147) $$\omega = \sqrt{\beta} c \left(\frac{\upsilon-\upsilon_0}{\upsilon_0}\right) = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\upsilon-\upsilon_0)}{\Delta\upsilon_D},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $\Delta\nu_D$- este semilărgimea Doppler a liniei spectrale. Ținând cont de (I.147), relația (I.146) devine:

(I.148) $$\chi_\upsilon = \chi_0 e^{-\omega^2}.$$

Aceeaşi distribuție de intensități va prezenta şi linia spectrală de emisie:

(I.149) $$I(\upsilon) = I_0 e^{-\omega^2}.$$

Pe baza formulei (I.140), intensitatea integrală a liniei $I^{'}$ se poate scrie sub forma:

$$I^{'}_{integrala} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{I(\upsilon)}{\chi_\upsilon}\left(1 - e^{-\chi_\upsilon l}\right)d\upsilon.$$

Introducând în această relație expresiile $I(\upsilon)$ şi χ_υ date de (I.149) şi respectiv (I.148) şi făcând schimbarea de variabilă de la ν la ω [vezi (I.147)], găsim:

(I.150) $$I^{'} = \frac{\Delta\upsilon_D}{2\sqrt{\ln 2}} \frac{I_0}{\chi_0} \int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 - e^{-\chi_0 l e^{-\omega^2}}\right)d\omega.$$

Landenburg şi Levy [1930]au introdus şi analizat o funcție de forma:

(I.151) $$S = \frac{1}{\sqrt{\pi\chi_0 l}} \frac{I_0}{\chi_0} \int_{-\infty}^{+\infty}\left(1 - e^{-\chi_0 l e^{-\omega^2}}\right)d\omega = 1 - \frac{\chi_0 l}{2!\sqrt{2}} + \frac{(\chi_0 l)^2}{3!\sqrt{3}} - \frac{(\chi_0 l)^3}{4!\sqrt{4}} + \ldots$$

Luând în considerație formulele (I.150) şi (I.151) se obține pentru intensitatea liniei spectrale măsurate, următoarea expresie:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(I.152) $$I_l' = \frac{\Delta\upsilon_D\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\ln 2}} I_0 l S ,$$

în care l este lungimea sursei de radiație sub formă de bastonaș. Dependența valorilor funcției S pentru diferite valori ale produsului $\chi_0 l$ este dată în fig. I.12.

Folosind relația (I.152), raportul intensităților măsurate, pentru două linii spectrale, I_1'/I_2', devine:

(I.153) $$\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right)_l = \frac{I_{01}}{I_{02}}\frac{S_1}{S_2}.$$

Relația (I.153) s-a obținut considerând că semilărgimile spectrale ale celor două linii sunt identice.

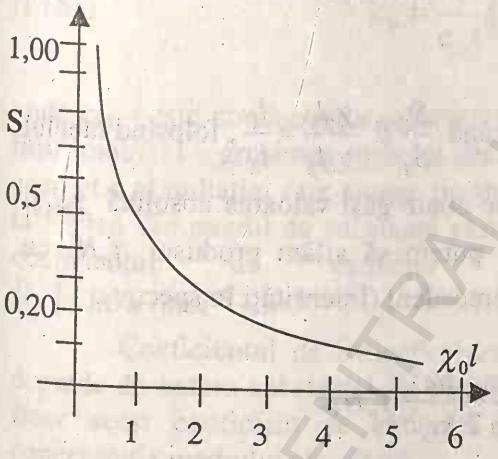


Fig.I.12 Dependența funcției Landemburg-Levy, S, de densitatea optică $\chi_0 l$

În calitate de exemplu, să analizăm dubletul din seria principală a metalelor alcaline. Pentru acest dublet $\frac{I_{01}}{I_{02}} = 2$. Drept sursă de radiații alegem o coloană pozitivă a unei descărcări în atmosferă de vapori ai metalului alcalin respectiv. Presupunem, de asemenea, că $\chi_{01} l = 2{,}4$ și $\chi_{02} l = 1{,}2$. Acestor valori ale densității optice le corespund următoarele valori pentru funcțiile S, $S_1 = 0{,}507$ și respectiv $S_2 = 0{,}683$. Introducând aceste valori în (I.153), găsim:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\left(\frac{I_1'}{I_2'}\right) = 2\frac{0.507}{0.683} = 1.48.$$

Deci raportul intensităților măsurate este de 1.48, iar în absența fenomenului de autoabsorbție, același raport ar fi fost egal cu 2. Măsurând intensitățile liniei pentru diferite lungimi ale sursei de radiație, cu ajutorul relației (I.152) putem determina produsul $\chi_0 l$. Concret, se poate face următorul raționament. Să admitem că pentru o linie spectrală s-au măsurat intensitățile I_{l_1}' și I_{l_2}' pentru lungimile sursei l_1 și l_2. Se presupune, de asemenea, că se păstrează strict aceleași condiții de lucru. Folosind relația (I.152) putem scrie:

(I.154) $$\frac{I_{l_1}'}{I_{l_2}'} = \frac{l_1}{l_2}\frac{S_1}{S_2}.$$

Din (I.154) aflăm raportul $\frac{S_1}{S_2}$. Cunoscând $\frac{S_1}{S_2}$ și $\frac{\chi_0 l_1}{\chi_0 l_2} = \frac{l_1}{l_2}$, folosind tabelul valorilor cunoscute pentru funcția S, se poate găsi valoarea absolută $\chi_0 l_1$ și prin urmare, χ_0. Cunoscând pe χ_0, putem să aflăm produsul $f_\upsilon N_i$ cu ajutorul relației (I.126) din paragraful precedent (Intensități în spectre).

$$\chi_0 = \frac{2}{\Delta\upsilon_D}\sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}}\frac{\pi e^2}{m_e c} f_\upsilon N_i.$$

I. 10. Intensități în spectre moleculare

Intensitatea spectrelor de absorbție sau emisie ce aparțin moleculelor este o mărime fizică importantă din punct de vedere teoretic cât și practic. În identificarea și diagnosticarea unor substanțe cu ajutorul spectrelor, cunoașterea intensității este tot așa de utilă ca și cunoașterea poziției și semilărgimii benzilor. Ca și în cazul atomilor, mărimile

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

frecvențelor radiațiilor ce apar în spectru depind de diferența de energie dintre nivelul energetic superior și inferior între care are loc tranziția considerată. Mărimea intensității va depinde și în acest caz de probabilitatea de tranziție.

În spectroscopie sunt folosite des și noțiunile de tranziții permise și tranziții nepermise. Tranzițiilor permise le corespund valori foarte mari ale probabilităților de tranziție, iar tranzițiilor nepermise valori mici și foarte mici. De obicei, în stare condensată, sub acțiunea unor câmpuri electrice exterioare, unele tranziții interzise ale unor molecule pot să se manifeste în spectru sub forma unor benzi de intensitate mică.

În spectroscopia moleculară drept măsură a intensității radiației absorbite se ia coeficientul de extincție molară definit de legea Lambert-Beer în felul următor:

(I.155)
$$k_\upsilon = \frac{1}{c_M l} \ln\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)_\upsilon ,$$

unde c_M – este concentrația substanței care absoarbe exprimată în moli pe litru (mol/l); l – grosimea stratului absorbant luată în centimetri; Φ_0 – fluxul energetic al radiației care ajunge pe stratul absorbant; Φ – fluxul de radiație la ieșirea din stratul de substanță care absoarbe. Avem în acest fel pentru coeficientul de extincție molară următoarele unități: $[k_\upsilon] = litru \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Coeficientul de extincție molară este o mărime caracteristică ce depinde de natura substanței. În condițiile în care este îndeplinită legea lui Beer acest coeficient de extincție molară nu trebuie să depindă de concentrația mediului absorbant.

În cazul spectrelor electronice de absorbție, spectre ce se datorează trecerii moleculelor dintr-o stare electronică de energie mai mică într-o stare electronică de energie mai mare, valoarea coeficientului extincției molare poate fi chiar de 10^5 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Atunci când $k_\upsilon \approx 1000 l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, benzile electronice corespund unor tranziții puțin probabile sau cvasiinterzise.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Probabilitatea totală ce corespunde unei tranziții electronice o putem afla integrând valorile coeficientului extincției molare pe întreaga întindere a benzii considerate. Dacă reprezentăm distribuția de intensități în coordonate (k_υ, υ) (fig. I.13) atunci suprafața delimitată de curba de variație

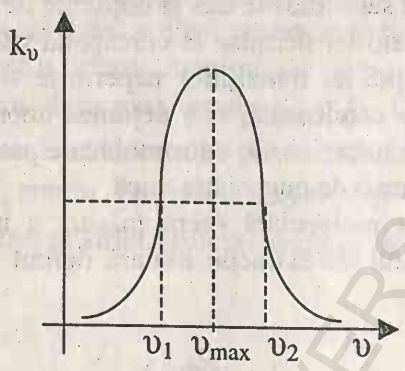


Fig. I.13 Banda moleculară de absorbție

a lui k_υ și axa frecvenței între limitele pe care se întinde banda (υ_1 și υ_2) ne dă chiar coeficientul de extincție molară integral.

(I.156)
$$\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} k_\upsilon d\upsilon = \frac{1}{c_M l} \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} \ln\left(\frac{\Phi_0}{\Phi}\right)_\upsilon d\upsilon .$$

În teoria clasică a absorbției și emisiei radiației de către molecule un electron din moleculă este de asemenea considerat ca un oscilator armonic. Oscilațiile au o frecvență caracteristică și se efectuează în raport cu o sarcină electrică pozitivă fixă.

Dacă asupra moleculei acționează o radiație electromagnetică optică a cărei lungime de undă este comparabilă cu dimensiunile sistemelor atomice, atunci putem admite că intensitatea vectorului câmp electric a radiației electromagnetice este practic constantă pe toată întinderea moleculei. În prezența câmpului electromagnetic electronii moleculari vor

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

efectua oscilații forțate cu aceeași frecvență ca și a câmpului, dar aceste oscilații forțate în general nu sunt în fază cu radiația incidentă. Dacă frecvența radiației electromagnetice este diferită de frecvența proprie de oscilație a electronului, atunci ecuația de mișcare a electronilor care execută oscilații forțate o putem scrie sub forma:

(I.157) $$m_e\vec{r} + K\vec{r} = \vec{El},$$

unde $\vec{E}$ - reprezintă intensitatea vectorului câmp electric a radiației ce acționează asupra moleculei la un anumit moment de timp. Rezolvând această ecuație diferențială obținem pentru deplasarea electronului față de sarcina electrică pozitivă fixă valoarea:

(I.158) $$r = \frac{l}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\upsilon_0^2 - \upsilon^2}\right)E_0 \cos 2\pi\upsilon t,$$

în care: υ_0 - frecvența proprie de oscilație caracteristică a electronului; υ - frecvența radiației electromagnetice care acționează asupra moleculei; $E_0 \cos 2\pi\upsilon t$ - intensitatea vectorului câmp electric a radiației incidente ce acționează asupra electronului. Mărimea scalară a momentului electric de dipol indus este:

(I.159) $$\mu_{indus} = e \cdot r = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\upsilon_0^2 - \upsilon^2}\right)E_0 \cos 2\pi\upsilon t.$$

Dacă definim polarizabilitatea oscilatorului ca fiind dată de raportul dintre mărimea momentului de dipol electric indus și mărimea vectorului câmp electric a radiației incidente, atunci obținem expresia:

(I.160) $$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m}\left(\frac{1}{\upsilon_0^2 - \upsilon^2}\right).$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul când molecula conține mai mulți electroni care oscilează forțat, fiecare cu frecvența sa caracteristică υ_{0i}, atunci polarizabilitatea definită de relația de mai sus devine:

(I.161) $$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \left(\frac{1}{\upsilon_{0i}^2 - \upsilon^2} \right)$$

Relația (I.161) dă o bună concordanță cu datele experimentale dacă se ține cont și de faptul că avem o directă proporționalitate între mărimea polarizabilității, α și momentul electric indus al oscilatorului (v. relația de definiție a polarizabilității și relația dintre probabilitatea de tranziție și momentul tranziției considerate). Luând în considerare cele arătate, relația (I.161) se poate scrie astfel:

(I.162) $$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_i \left(\frac{f_i}{\upsilon_\alpha^2 - \upsilon^2} \right),$$

în care f_i - reprezintă tăria oscilatorului sau puterea oscilatorului. Această tărie a oscilatorului indică, de fapt, numărul de oscilatori din molecula considerată care posedă aceeași frecvență caracteristică.

Polarizabilitatea este legată de indicele de refracție (mărime macroscopică) a unui ansamblu de molecule prin formula Lorentz-Lorenz care poate fi scrisă sub forma: $\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha$, unde N este numărul de molecule din unitatea de volum. Pentru starea de vapori, în condiții normale de presiune și temperatură, termenul $n^2 + 2 \sim 3$ și ecuația (I.162) devin:

(I.163) $$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\pi m} \sum_i \left(\frac{f_1}{\upsilon_i^2 - \upsilon^2} \right)$$

Am stabilit deja în paragraful precedent că tăria oscilatorilor este

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

direct proporțională cu intensitatea care corespunde benzii de absorbție [v. (I.127)]. În cazul benzilor electronice de absorbție relația finală la care se ajunge este de forma:

$$f = 10^3 \frac{2{,}303mc^2}{\pi e^2 N_A} \int_{\upsilon} k_{\upsilon} d\tilde{\upsilon} = 4{,}319 \cdot 10^{-9} \int_{\upsilon} k_{\upsilon} d\tilde{\upsilon} \,. \qquad \text{(I.164)}$$

În ecuația (I.164) N_A are semnificația numărului lui Avogadro, iar $\tilde{\upsilon}$ este exprimat în cm^{-1}. Factorul 2,303 apare de la trecerea de la logaritmul natural la cel zecimal.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. II
CARACTERIZAREA STĂRILOR ENERGETICE DE ROTAȚIE ȘI OSCILAȚIE ALE MOLECULELOR DIATOMICE ȘI POLIATOMICE LINIARE

II. 1. Configurația de echilibru a sistemelor atomice și proprietățile lor de simetrie

Considerăm util să reamintim că mulțimea unor operații arbitrare, cum ar fi: rotații, oglindiri, permutări etc. , care satisfac anumite condiții constituie un grup. Conform teoriei grupurilor, condițiile ce trebuie să le satisfacă mulțimea elementelor arbitrare pentru ca să constituie un grup sunt următoarele:

a) Produsul a două elemente din grup este tot un element al grupului

(II.1) $$a \cdot b = c .$$

Un exemplu elocvent care scoate în evidență această proprietate este produsul a două rotații C_{φ_1} și C_{φ_2} în jurul unei axe date, cu unghiurile φ_1 și φ_2, care au același efect asupra sistemului fizic considerat ca și o rotație în jurul aceleiași axe, dar cu unghi de valoare $\varphi_1+\varphi_2$.

b) Mulțimea elementelor arbitrare care constituie un grup trebuie să cuprindă și elementul unitate

(II.2) $$a \cdot e = e \cdot a = a .$$

Dacă ne referim la operațiile de simetrie, un asemenea element este operația identică, în cazul căreia sistemul rămâne neschimbat (ex. rotația în jurul unei axe C_1 cu un unghi egal cu zero).

c) O a treia condiție pe care trebuie să o satisfacă mulțimea elementelor ce alcătuiesc un grup este ca grupul considerat să conțină pe lângă elementul a și elementul invers a^{-1}, pentru care avem:

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(II.3) $$a \cdot a^{-1} = e.$$

De aici rezultă şi următoarea proprietate importantă a elementelor unui grup. Dacă pătratul unui element al grupului este egal cu elementul unitate e, atunci şi elementul invers coincide cu el însuşi, adică

(II.4) $$a \cdot a = a^2 = e$$
$$a^{-1} = a$$

Ex. Operaţia permutării inverse a două elemente este aceeaşi permutare.

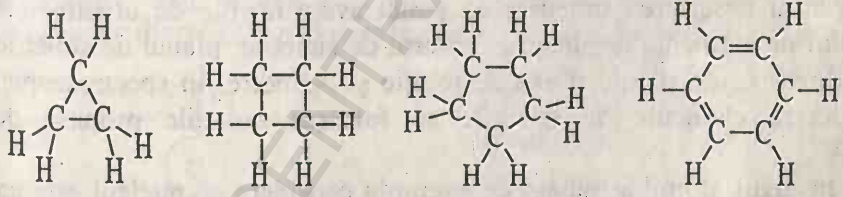
d) Elementele unui grup trebuie să satisfacă şi legea de asociativitate:

(II.5) $$c(b \cdot a) = (c \cdot b)a$$

Numărul elementelor dintr-un grup, prin definiţie, ne dă ordinul grupului.

Iată şi câteva exemple de grupuri punctuale de ordinul doi: grupul oglindirii în raport cu centrul de simetrie; grupul oglindirii într-un plan; grupul permutării a două particule identice.

Hidrocarburile ciclice (Fig. II.1) sunt molecule care au ca element principal de simetrie o axă de simetrie.



a) (D_{3h}) b) (D_{4h}) c) (D_{5h}) d) (D_{6h})

Fig. II.1 a) Ciclopropan (C_3H_6); b) Ciclobutan (C_4H_8); c) Ciclopentan (C_5H_{10}) d) Benzen (C_6H_6)

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Orice rotație de un unghi $\frac{2\pi}{n}$ în jurul axei de rotație, unde n este ordinul axei, transformă sistemul în el însuşi. Pentru astfel de grupuri operațiile de simetrie sunt următoarele:

(II.6) $$C_n, C_n^2, C_n^3 \ldots\ldots\ldots\ldots C_n^{n-1}, C_n^n,$$

unde C_n^n este operația identică.

În exemplul prezentat putem găsi elemente care să îndeplinească condițiile necesare pentru a forma un subgrup. În fig. II.1 este dată structura ciclopropanului care are o axă de simetrie de ordinul trei, C_3, cu elementele C_3^1, C_3^2 şi C_3^3. Operațiile de simetrie sunt rotații în jurul axei de simetrie de unghiurile: 120^0, 240^0 şi respectiv 360^0. Aceleaşi valori pentru unghiuri se obțin şi în cazul operațiilor de simetrie când avem o axă de simetrie de ordinul şase, adică C_6^2, C_6^4 şi C_6^6. Tot în acest grup găsim şi elementele de simetrie pentru un sistem ce posedă o axă de simetrie de ordinul doi, adică C_2 şi C_2^2, cărora le corespund rotații de 180^0 şi respectiv 360^0.

Fiecărui subgrup îi va corespunde o simetrie mai joasă decât grupului a cărei parte componentă este.

În spectroscopia atomică şi moleculară avem de-a face în primul rând cu grupuri punctuale de simetrie, adică grupuri care, în urma aplicării operațiilor de simetrie ce constau din rotații şi oglindiri, lasă un punct fix în spațiu. Pentru descrierea simetriei de punct avem nevoie de următoarele patru tipuri de elemente de simetrie: centrul de simetrie, planul de simetrie de oglindire, axa de rotație şi axa de rotație şi oglindire. În spectroscopie, pentru aceste elemente de simetrie se folosesc notațiile propuse de Schonflis.

În cazul atomilor, putem de exemplu considera că nucleul este un centru de simetrie. Având un centru de simetrie înseamnă că unui atom îi atribuim un grup de ordinul doi care este format din următoarele operații de simetrie: oglindirea în raport cu centrul de simetrie (adică operația de inversie) şi operația identică (lipsa oglindirii).

În cazul moleculelor trebuie să vedem care este simetria de care se bucură configurația de echilibru a nucleelor. Dacă avem, de exemplu, o

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

moleculă în care nucleele diverşilor atomi sunt dispuşi pe o dreaptă (adică molecula este liniară), atunci unei astfel de molecule ca elemente de simetrie îi corespund o axă de rotaţie de ordin infinit (C_∞). În fig. II.2 prezentăm o moleculă neliniară ClBrHC – CHBrCl care prezintă un centru de simetrie. Se observă că fiecare pereche de atomi identici se află în poziţie trans unul faţă de altul.

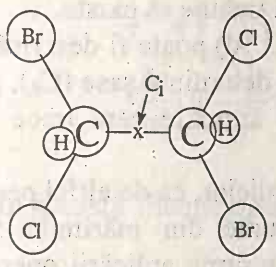


Fig. II.2
Molecula ClBrHC –CHBrCl

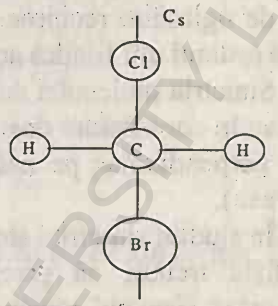


Fig. II.3
Molecula CH_2BrCl

Un exemplu de sistem atomic care posedă doar planul de simetrie de oglindire (C_S) este molecula CH_2BrCl reprezentată în fig. II.3. În această structură moleculară atomii de Cl, Br şi C se află în planul de oglindire, iar unitatea asimetrică va fi formată dintr-un atom de hidrogen şi jumătăţile atomilor de Cl, C şi Br. Un alt element de simetrie al grupurilor punctuale de simetrie este şi axa de rotaţie urmată de oglindire (S_n). In general, moleculele dintre cele mai simple posedă mai multe elemente de simetrie.

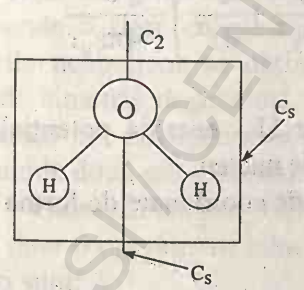


Fig. II.4. Molecula de apă (H_2O) (aparţine grupului C_{2v})

De exemplu molecula de apă posedă două plane de simetrie de oglindire (C_S) perpendiculare unul pe altul şi o axă de rotaţie de ordinul doi a cărei direcţie este determinată de linia de intersecţie a celor două plane (Fig. II.4).

Facem sublinierea că în toate cazurile linia de intersecţie a două plane de simetrie de oglindire (C_S)va

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fi neapărat o axă de rotație de simetrie, deci un alt element de simetrie al grupului. De fapt este îndeplinită condiția ca orice combinație a unor elemente de simetrie să ne dea întotdeauna un alt element de simetrie. Acest lucru ne arată că putem descrie complet simetria de care se bucură o moleculă fără a fi necesar să luăm în discuție fiecare element de simetrie. În cazul moleculei de apă este suficient să amintim că posedă două plane de simetrie de oglindire reciproc perpendiculare, fără a mai aminti de axa de rotație de ordinul doi fiindcă aceasta din urmă trebuie să existe.

Simetria moleculei de benzen (Fig. II.1d) poate fi descrisă complet dacă se iau în considerare doar axa de rotație de ordinul şase (C_6), planul de simetrie perpendicular pe axă şi planul de simetrie care trece prin axă (conține axa).

În studiul simetriei atomilor şi moleculelor, ca de altfel pentru orice sistem fizic trebuie să precizăm care anume din mărimile fizice ce caracterizează sistemul rămân neschimbate în urma aplicării operațiilor de simetrie. Din punct de vedere clasic, o asemenea mărime este energia sistemului exprimată în funcție de coordonate şi de viteze.

Din punct de vedere cuantic trebuie să avem în vedere operatorul energiei. Invariația formei operatorului energiei față de transformările de coordonate care însoțesc întotdeauna operațiile de simetrie determină atât simetria sistemului însuşi, cât şi tipurile posibile de simetrie ale stărilor.

În cazul atomului de hidrogen, dacă nu se ia în considerare spinul electronului, operatorul energiei este de forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + U = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \tag{II.7}$$

unde $\hat{T}$ este operatorul energiei cinetice, iar U - energia potențială care depinde doar de distanța r a electronului față de nucleu.

Pentru orice transformare ortogonală de coordonate de forma

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$x' = a_{xx}x + a_{xy}y + a_{xz}z$$

(II.8) $$y' = a_{yx}x + a_{yy}y + a_{yz}z$$

$$z' = a_{zx}x + a_{zy}y + a_{zz}z$$

vor fi îndeplinite condițiile:

$$r'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

În această situație operatorul energiei își păstrează forma:

(II.9) $$\hat{H}' = \hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x'^2} + \frac{\partial^2}{\partial y'^2} + \frac{\partial^2}{\partial z'^2}\right) - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

Prin urmare o stare energetică va putea fi raportată la un anumit tip de simetrie conținut de grupul dat. Din punct de vedere matematic acest lucru ne arată că nivelul de energie a sistemului fizic considerat aparține unei anumite reprezentări ireductibile din grupul considerat.

Grupurile de simetrie ale căror elemente satisfac legea de asociativitate se numesc grupuri abeliene şi toate tipurile de simetrie ale unui astfel de grup sunt nedegenerate, adică fiecărui tip de simetrie îi corespunde o stare energetică a sistemului bine determinată. Pentru toate grupurile neabeliene se obțin atât tipuri de simetrie nedegenerate, cât şi tipuri de simetrie degenerate. In mod analog vom avea niveluri de energie degenerate şi nedegenerate. Unui nivel de energie degenerat îi vor corespunde două sau mai multe stări ale sistemului analizat.

Cele mai simple grupuri sunt grupurile abeliene de ordinul doi, care conțin doar o operație de simetrie în plus față de operația identică. Astfel de grupuri sunt:

BCU IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

- grupul oglindirilor C_i în raport cu centrul de simetrie;
- grupul oglindirilor C_S în raport cu planul de simetrie;
- grupul rotațiilor în jurul axei de simetrie C_2;
- grupul de permutări a două particule identice.

Toate aceste grupuri posedă două tipuri de simetrie opuse şi putem scoate în evidență acest lucru, în formă generală, cu ajutorul semnelor + şi - .

În cazul sistemelor atomice, existența celor două tipuri de simetrie opuse + şi - duce la faptul că funcțiile de undă corespunzătoare care descriu cele două stări se comportă diferit la aceeaşi operație de simetrie. Una îşi păstrează semnul (+), iar alta şi-l schimbă (-). Acest lucru rezultă din invarianța pătratului modulului funcției de undă $|\Psi|^2$, care determină densitatea de probabilitate a diverselor valori x ale coordonatelor care descriu sistemul. Dacă aplicăm, de exemplu, operația de simetrie, a funcției de undă Ψ; obținem o nouă funcție de undă Ψ', dar folosindu-ne de invarianța pătratului modulului funcției de undă avem:

(II.10) $$|\Psi'|^2 = |\Psi|^2.$$

Repetând operația de simetrie trebuie să obținem sistemul în starea inițială când era descris de funcția de undă Ψ.

In spectroscopie, se obişnuieşte ca cele două tipuri de stări pentru grupurile de ordinul doi enumerate mai sus să se numească după cum urmează:

1. Stări pare şi impare pentru grupul oglindirilor în raport cu centrul de simetrie C_i;

2. Stări pozitive şi negative pentru grupul oglindirilor în raport cu planul de simetrie;

3. Stări simetrice şi antisimetrice pentru grupul rotațiilor în raport cu axa C_2 şi pentru grupul permutărilor a două particule identice.

In cazul unor sisteme atomice mai complicate unde pot fi mai multe particule identice, permutarea a două dintre ele este suficientă pentru determinarea stării simetrice sau antisimetrice a stărilor sistemului.

Să analizăm din acest punct de vedere stările atomului de He şi ale

BCU IAŞI - BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

moleculei de H_2 unde avem câte doi electroni. Se neglijează deocamdată interacţiunea dintre electroni.

Să admitem că prima particulă (electron) se găseşte în starea I descrisă de funcţia de undă $\Psi_I(x_1)$, iar cea de a doua particulă în starea II descrisă de funcţia de undă $\Psi_{II}(x_2)$. Prin x_1 şi x_2 s-au reprezentat mulţimile coordonatelor. Funcţia de undă totală a sistemului o putem alege de forma:

(II.11) $$\Psi(x_1,x_2)=\Psi_I(x_1)\cdot\Psi_{II}(x_2).$$

Să admitem că are loc o permutare a celor două particule. Noua funcţie de undă este de forma:

(II.12) $$\Psi(x_2,x_1)=\Psi_I(x_2)\cdot\Psi_{II}(x_1)$$

şi corespunde aceleiaşi energii.

Totuşi funcţiile de undă definite de relaţiile (II.9) şi (II.10) nu satisfac condiţia de invarianţă a pătratului modulului funcţiei de undă $|\Psi|^2$, invarianţă care am admis-o în cazul acţiunii unei operaţii de simetrie asupra funcţiei Ψ.

(II.13) $$|\Psi_I(x_1)\cdot\Psi_{II}(x_2)|^2\neq|\Psi_I(x_2)\cdot\Psi_{II}(x_1)|^2.$$

Proprietăţi regulate de simetrie vor avea funcţiile definite în felul următor:

(II.14) $$\Psi_S=C_S[\Psi(x_1,x_2)+\Psi(x_2,x_1)]=C_S[\Psi_I(x_1)\Psi_{II}(x_2)+\Psi_I(x_2)\Psi_{II}(x_1)]$$

(II.15) $$\Psi_A=C_A[\Psi(x_1,x_2)-\Psi(x_2,x_1)]=C_A[\Psi_I(x_1)\Psi_{II}(x_2)-\Psi_I(x_2)\Psi_{II}(x_1)]$$

În aceste relaţii coeficienţii C_S şi C_A sunt factori de normare. Relaţiile (II.12) şi (II.13) arată că la o permutare a particulelor, adică la o schimbare a lui x_1 cu x_2, funcţia (II.12) îşi păstrează semnul, iar funcţia

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(II.13) şi-l modifică, prin urmare Ψ_S este funcţia simetrică, iar Ψ_A funcţia antisimetrică.

Dacă există interacţiuni, energiile stărilor simetrică şi antisimetrică sunt în general diferite şi în această situaţie stările nu mai sunt degenerate.

Analizând relaţia (II.13) putem trage următoarele concluzii.
Funcţia antisimetrică devine identic nulă, dacă stările ambelor particule sunt identice. Prin urmare, particulele descrise de funcţiile antisimetrice nu se pot găsi în stări identice. Funcţia de undă antisimetrică o mai putem scrie sub forma:

(II.16) $$\Psi_A = C_A \begin{vmatrix} \Psi_I(x_1) & \Psi_I(x_2) \\ \Psi_{II}(x_1) & \Psi_{II}(x_2) \end{vmatrix}.$$

Dacă avem mai multe particule identice, ecuaţia (14) poate fi generalizată astfel:

(II.17) $$\Psi_A = C_A \begin{vmatrix} \Psi_I(x_1) & \Psi_I(x_2) & ..... & \Psi_I(x_K) \\ \Psi_{II}(x_1) & \Psi_{II}(x_2) & ..... & \Psi_{II}(x_K) \\ .. & .. & .. & .. \\ . & & & \\ . & & & \end{vmatrix}.$$

Funcţia de undă Ψ_A dată de relaţia (II.15) îşi schimbă semnul la permutarea a două particule identice, adică la permutarea a două coloane. Aceeaşi funcţie devine nulă dacă două particule se găsesc în stări identice, fiindcă în acest caz două linii vor fi identice.

Tipurile de simetrie degenerate le întâlnim în cazul grupurilor neabeliene, adică al grupurilor în care nu toate elementele grupului (operaţiile de simetrie) satisfac legea de asociativitate. În spectroscopie prezintă interes tipurile de simetrie dublu şi triplu degenerate, situaţie ce se întâlneşte în cazul moleculelor poliatomice neliniare, ce posedă axe de simetrie de rotaţie $n \geq 2$.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

II. 2. Formele de mişcare în molecule. Definirea energiei moleculei şi principalele tipuri de spectre moleculare

Mişcarea particulelor care alcătuiesc o anumită structură moleculară este mult mai complicată decât mişcarea particulelor ce alcătuiesc un atom. Acest lucru determină diferenţe esenţiale între spectrele atomice şi cele moleculare. În timp ce în atomi, din punct de vedere al fizicii clasice, are loc o singură formă de mişcare – mişcarea electronilor în raport cu nucleele, în molecule în afară de mişcarea electronilor, de exemplu a celor care participă la formarea legăturilor sau a electronilor localizaţi în apropierea nucleelor atomilor, se mai produc modificări periodice ale distanţelor dintre nuclee (mişcarea de oscilaţie) şi, de asemenea, modificarea periodică a orientării moleculei în spaţiu, ca un întreg (mişcarea de rotaţie a moleculei). Prin urmare, într-o moleculă există trei forme de mişcări: electronică, de oscilaţie şi de rotaţie. În consecinţă, energia moleculei poate fi dată de suma energiilor mişcărilor electronice, de oscilaţie şi de rotaţie, adică:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}. \qquad \text{(II.18)}$$

Totuşi, relaţia (II.18) nu este decât aproximativă deoarece nu ţine seama de interacţiunile dintre diferitele forme de mişcare din moleculă indicate mai sus. Dacă ţinem cont de aceste interacţiuni atunci energia totală poate fi dată de o relaţie de forma:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot} + E'_{el-osc} + E'_{el-rot} + E'_{osc-rot} \qquad \text{(II.19)}$$

unde prin E'_{el-osc} am notat energia corespunzătoare interacţiunii mişcării electronice cu cea de oscilaţie; E'_{el-rot} este energia ce corespunde interacţiunii dintre mişcările de rotaţie şi electronică; $E'_{osc-rot}$ este energia ce corespunde interacţiunilor mişcărilor de oscilaţie şi de rotaţie. În ceea ce priveşte mărimea acestor termeni putem afirma următoarele: ultimii termeni din relaţia (II.19) sunt în general mici în comparaţie cu primii trei şi în

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

aceste condiții relația (II.18) este justificată pe deplin. Ținând cont de rezultatele teoretice și experimentale obținute în acest domeniu facem sublinierea că energia corespunzătoare mișcării electronice depășește cu mult energia corespunzătoare mișcării de oscilație, iar energia mișcării oscilatorii depășește la rândul ei energia corespunzătoare mișcării de rotație. În aceste condiții este îndeplinită inegalitatea

(II.20) $$E_{el} >> E_{osc} >> E_{rot}.$$

În cazul mișcării electronice trebuie să facem deosebirea între electronii de pe păturile interioare (cu energii de legătură de la zeci până la zeci de mii de eV) și electronii de pe păturile exterioare din atomi și molecule cu energia de legătură de ordinul câtorva eV. Tranzițiile între nivelurile de energie ce corespund electronilor interiori dau spectrele Röentgen, iar tranzițiile dintre nivelurile de energie ce corespund electronilor exteriori dau spectre optice în domeniile vizibil și ultraviolet. În gama numerelor de undă spectrele electronice se află in intervalul de frecvență de la 10.000 cm^{-1} și mai sus, spectrele de oscilație ocupă domeniul de la aproximativ 100 până la 10.000 cm^{-1} iar cele de rotație la numere de undă mai mici de 100 cm^{-1}.

În figura II.5 este reprezentată o diagramă a distribuției diferitelor niveluri de energie pentru o moleculă diatomică oarecare. Sunt ilustrate două niveluri de energie ce corespund la două stări electronice diferite. Apoi fiecărui nivel de energie electronic îi corespunde un sistem propriu de niveluri de oscilație notate cu numerele cuantice v. În sfârșit, pentru fiecare nivel de energie pentru o stare dată de oscilație avem câte un sistem de subniveluri de rotație, notate pe figură cu litera j. La trecerea moleculei dintr-o stare energetică în alta pot să se modifice toate cele trei părți ale expresiei energiei care intră în relația (II.18). Pentru o tranziție radiativă, conform regulii frecvențelor a lui Bohr, avem:

(II.21) $$h\upsilon = E' - E'' = \left(E'_{el} - E''_{el}\right) + \left(E'_{osc} - E''_{osc}\right) + \left(E'_{rot} - E''_{rot}\right).$$

BCU IASI

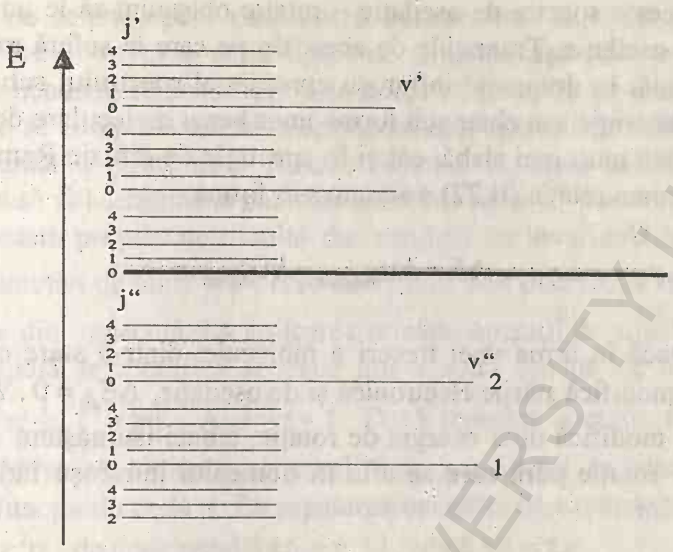


Fig. II .5 Nivelurile de energie electronice, de oscilaţie şi rotaţie pentru o moleculă diatomică

Spectrele ce le obţinem în cazul când molecula trece dintr-o stare electronică în alta se numesc spectre electronice (uneori se mai numesc spectre electronice de oscilaţie). Benzile separate din aceste spectre (structura acestor benzi) corespund diferitelor valori ΔE_{osc} pentru un ΔE_{el} dat, iar rezolvarea acestor benzi de oscilaţie în linii ne indică diferitele valori posibile ale lui ΔE_{rot} pentru ΔE_{el} şi ΔE_{osc} bine determinate.

Dacă în urma acţiunii unei radiaţii electromagnetice asupra moleculei starea electronică nu se modifică, $\Delta E_{el} = 0$, atunci la modificarea energiei de oscilaţie iau naştere spectre de benzi care se află în domeniul infraroşu apropiat. Modificarea energiei de oscilaţie de obicei este însoţită de modificarea energiei de rotaţie şi în această situaţie ecuaţia (II.21) poate fi scrisă sub forma:

(II.22) $$h\upsilon = E' - E'' = \left(E'_{osc} - E''_{osc}\right) + \left(E'_{rot} - E''_{rot}\right).$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Aceste spectre de oscilație – rotație obișnuim să le numim simplu spectre de oscilație. Tranzițiile de acest tip pe care le suferă moleculele se manifestă atât în domeniul infraroşu apropiat al spectrului sub forma unor benzi de absorbție sau chiar sub forma unor benzi moleculare de emisie, dar de intensitate mult mai slabă, cât şi în spectrele de difuzie Raman. În cazul difuziei Raman relația (II.22) o scriem sub forma:

(II.23) $$\Delta E = h\upsilon_{incident} - h\upsilon_{difuzat}.$$

Dacă în urma unei treceri a moleculei dintr-o stare energetică în alta nu se modifică stările electronică şi de oscilație, $\Delta E_{el} = 0$, $\Delta E_{osc} = 0$, în schimb se modifică doar energia de rotație, atunci iau naştere aşa numitele spectre de rotație pură care se află în domeniul infraroşu îndepărtat şi al microundelor.

(II.24) $$h\upsilon = \Delta E = E' - E'' = E'_{rot} - E''_{rot}.$$

Menționăm, de asemenea, că pot fi obținute spectre de rotație pură şi prin difuzie Raman.

Nivelurile de rotație, aşa cum am mai menționat mai sus, sunt determinate de energia mişcării de rotație a moleculei ca un întreg. În primă aproximație putem compara mişcarea de rotație a moleculei cu o mişcare de rotație liberă a unui corp rigid cu trei momente principale de inerție în jurul a trei axe reciproc perpendiculare.

II. 3. Sensul fizic al regulilor de selecție în cazul tranzițiilor de dipol electric

Având acum o imagine de ansamblu despre stările energetice în care se pot găsi atomii şi moleculele este normal să ne punem întrebarea între care niveluri energetice pot să aibă loc tranziții însoțite de absorbție sau emisie de radiație şi între care niveluri asemenea tranziții sunt interzise. Din punct de vedere al proprietăților de simetrie ale sistemelor atomice, la baza regulilor de selecție stă reprezentarea despre două tipuri de sisteme cuantice

BCU MIRCEA CEL BĂTRÂN UNIVERSITY LIBRARY

de simetrie de semne opuse care pot fi caracterizate în cazul general cu <<+>> şi <<−>>. Cele două tipuri de simetrie, aşa cum am văzut în paragraful precedent, se deosebesc prin aceea că funcţiile de undă, asociate fiecărei stări, se comportă diferit la aplicarea unei operaţii de simetrie, adică funcţia de undă ψ poate să-şi păstreze semnul în cazul simetriei de tip <<+>> sau să şi-l schimbe în cazul simetriei de tip <<−>>.

Această proprietate rezultă din condiţia de invariantă a pătratului modulului funcţiei de undă $|\psi|^2$, care descrie de fapt distribuţia densităţii de probabilitate din moleculă. La aplicarea oricărei operaţii de simetrie funcţia de undă iniţială se modifică şi trece într-o nouă funcţie de undă, adică $\psi' = c\psi$, dar $|\psi'|^2 = |\psi|^2$. Aici $|c| = 1$. Dacă repetăm operaţia de simetrie trebuie neapărat să obţinem sistemul fizic considerat în starea iniţială ,descris de funcţia de undă ψ. La repetarea operaţiei de simetrie putem scrie $\psi'' = c\psi' = c^2\psi$, de unde rezultă că $c = \pm 1$, adică $\psi' = \pm\psi$.

Pentru a stabili regulile de selecţie care să fie definite în funcţie de simetria sistemului molecular trebuie să luăm în considerare proprietăţile momentelor de dipol ale tranziţiilor sau componentele acestor momente după axele de coordonate.

La baza regulilor de selecţie avem invarianţa elementului de matrice a momentului de dipol la aplicarea operaţiilor de simetrie.

Pentru două funcţii de undă date $\psi_j(x)$ şi $\psi_k(x)$, elementul de matrice este dat de expresia:

(II.25) $$\mu_{jk} = \int \psi_j^*(x)\mu(x)\psi_k(x)dx.$$

Dacă acest element de matrice nu-şi modifică semnul la aplicarea unei operaţii de simetrie (adică $\overrightarrow{\mu_{jk}} \rightarrow \overrightarrow{\mu_{jk}}$) atunci tranziţia, căreia i-am asociat un astfel de moment de dipol, este permisă. În cazul în care momentul de dipol al tranziţiei îşi schimbă semnul ($\overrightarrow{\mu_{jk}} \rightarrow -\overrightarrow{\mu_{jk}}$), adică $\mu_{jk} \equiv 0$, atunci această tranziţie este interzisă din considerente de simetrie ale sistemului. În legătură cu afirmaţiile făcute putem da câteva exemple concrete. Să luăm o

moleculă heteropolară cum ar fi HCl. În timpul oscilațiilor celor două nuclee se produce o mișcare oscilatorie rezultantă a sarcinii electrice și molecula se comportă ca o sarcină izolată care vibrează. Această sarcină electrică, poate să interacționeze cu componenta câmpului electric al radiației electromagnetice incidente. În acest caz oscilațiile respective vor fi active în spectrul infraroșu. Facem deodată precizarea că molecula de acid clorhidric este o moleculă polară ($\mu \neq 0$) și că în timpul oscilațiilor celor două nuclee variația momentului de dipol în raport cu coordonatele ce determină mișcarea nucleelor este diferită de zero.

Condiția generală de apariție a benzilor de oscilație în infraroșu o putem scrie sub forma: $\frac{d\mu}{dq} \neq 0$, q=coordonată generalizată.

În cazul moleculelor nepolare (μ=0) datorită oscilațiilor nucleelor nu se produce o deplasare a sarcinii electronice și molecula nu va interacționa cu radiația electromagnetică incidentă. O asemenea oscilație nu se va manifesta în spectrul infraroșu sub forma unei benzi și prin urmare putem afirma că este interzisă apariția spectrelor de vibrație.

În mod analog se poate arăta că o moleculă va putea avea un spectru de rotație în domeniul infraroșu îndepărtat sau al microundelor dacă momentul ei de dipol se modifică în raport cu direcția radiației electromagnetice ce acționează asupra moleculei ce se rotește. Pentru a fi îndeplinită o asemenea condiție, trebuie în primul rând ca molecula să aibă un moment de dipol $\mu \neq 0$.

În spectrele de difuzie Raman regula generală de selecție pentru apariția spectrului de oscilație impune ca mișcarea nucleelor din moleculă să se facă astfel încât să se modifice polarizabilitatea acesteia, adică $\frac{d\alpha}{dq} \neq 0$, q=coordonată generalizată, unde α-este polarizabilitatea moleculei. Pentru o moleculă diatomică homeopolară această condiție este îndeplinită întotdeauna atunci când se modifică lungimea legăturii intermoleculare, deci este îndeplinită condiția ca să obținem spectrul de oscilație prin difuzie Raman.

În cazul spectrelor Raman de rotație trebuie să fie îndeplinită următoarea condiție. Polarizabilitatea moleculei după o direcție

BCU IAȘI CENTRUL DE CARTE RARĂ

perpendiculară pe axa de rotație a moleculei trebuie să fie anizotropă. Legat de aceasta facem următoarea precizare. Orice moleculă care posedă o axă de rotație de ordinul trei sau mai mare nu poate să aibă un spectru de rotație de difuzie Raman, corespunzător rotației în jurul axei principale, deoarece în acest caz polarizabilitatea după orice direcție perpendiculară pe axa principală va fi aceeași. Astfel, benzenul nu posedă un spectru de rotație de difuzie Raman corespunzător rotației moleculei de benzen în jurul axei principale, care este de ordinul șase. Un asemenea spectru pentru molecula de benzen poate să apară numai dacă molecula se rotește în jurul unei axei care se află în planul moleculei.

În spectroscopia moleculară o importanță deosebită o au și regulile de selecție care se referă la momentele cuantice j și m_j ce caracterizează momentul cinetic al moleculei și respectiv proiecția acestui moment cinetic. Pentru tranziții de dipol regulile de selecție amintite au forma:

$$\Delta j = 0,\pm 1 \qquad \Delta m_j = 0,\pm 1 \tag{II.26}$$

Sensul fizic al acestor reguli de selecție constă în conservarea momentului cinetic pentru sistemul "moleculă-foton". În cazul tranzițiilor de dipol electrice și magnetice are loc emisia sau absorbția fotonului cu un moment cinetic egal cu unitatea $\left(\left|\vec{\ell}\right| = 1\right)$. În cazul tranzițiilor de cvadrupol momentul cinetic al fotonului emis sau absorbit este egal cu 2.

Dacă admitem că momentele cinetice ale moleculei aflate în stările energetice de bază și excitate sunt egale respectiv cu $\overrightarrow{L_j}$ și $\overrightarrow{L_k}$, atunci pentru o tranziție de dipol însoțită de absorbția unui foton este îndeplinită condiția:

$$\overrightarrow{L_j} + \vec{\ell} = \overrightarrow{L_k}, \tag{II.27}$$

iar pentru emisia unui foton (tranziția $k \to j$) condiția:

(II.28) $$\overrightarrow{L_k} = \overrightarrow{L_j} + \overrightarrow{l}.$$

În fig. II.6 sunt reprezentate intuitiv construcțiile vectoriale pentru cele trei situații posibile în cazul tranzițiilor de dipol: $\Delta j = +1$; $\Delta j = 0$; $\Delta j = -1$.

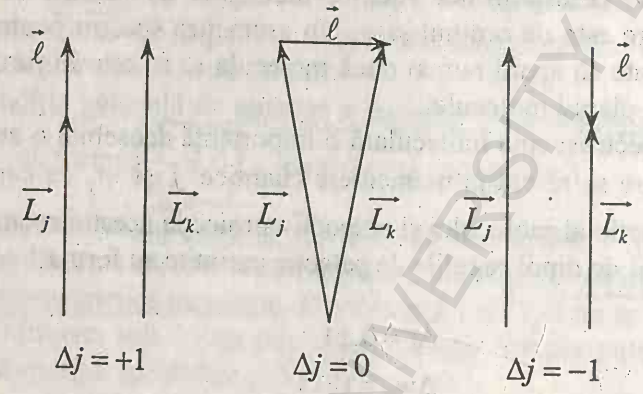


Fig. II.6 Modificările momentului cinetic al unei molecule în cazul tranzițiilor dipolare

II. 4. Legitățile generale în spectrele de rotație

Spectrele de rotație moleculare pot fi mai ușor obținute dacă substanțele sunt cercetate în stare de vapori la presiuni mici. Modelul cel mai des folosit în spectroscopie pentru studiul mișcării de rotație a moleculelor diatomice este modelul rotatorului rigid (fig.II.7).

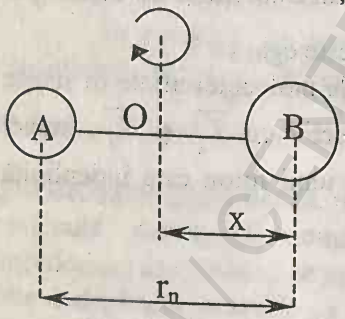


Fig.II.7 molecula biatomică AB

Masele celor doi atomi A și B aflați la distanța internucleară de echilibru sunt respectiv egale cu m_A și m_B. Este evident că un asemenea model posedă două grade de libertate ce corespund mișcărilor de rotație a moleculei din jurul a două axe de rotație reciproc perpendiculare și care trec prin centrul

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

de masă al moleculei AB.

Momentul de inerție al moleculei AB față de o axă de rotație perpendiculară pe linia ce unește nucleele atomilor A și B este de forma:

(II.29) $$I = m_A (r_e - x)^2 + m_B x^2 .$$

Condiția de echilibru a moleculei AB o putem scrie sub forma egalității momentelor forțelor ce acționează asupra atomilor A și B. În acest caz avem:

(II.30) $$m_A (r_e - x) = m_B x ,$$

de unde:

$$x = \frac{m_A r_e}{m_A + m_B} .$$

Înlocuind în expresia momentului de inerție găsim:

(II.31) $$I = m_A \left(r_e - \frac{m_A r_e}{m_A + m_B} \right)^2 + m_B \left(\frac{m_A r_e}{m_A + m_B} \right)^2 = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_e^2 .$$

Introducând noțiunea de masă redusă, definită prin relația:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} ,$$

obținem pentru momentul de inerție expresia: $I=Mr^2$

Energia cinetică a rotatorului considerat este egală cu:

(II.32) $$E_k = \frac{m_A v_A^2}{2} + \frac{m_B v_B^2}{2} .$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luând în considerație faptul că $v_A = \omega(r_e - x)$ și $v_B = \omega x$, unde ω este viteza unghiulară, obținem pentru energia cinetică relația:

(II.33) $$E_k = \frac{\omega^2}{2}\left[m_A(r_e - x)^2 + m_B x^2\right] = I\frac{\omega^2}{2}.$$

Din cele prezentate rezultă că putem înlocui mișcarea de rotație a celor doi atomi de masă m_A și m_B cu mișcarea unei singure particule de masă redusă M și care se rotește în jurul centrului de greutate O. Din punct de vedere al mecanicii clasice o asemenea particulă poate avea orice valoare pentru energia de rotație. Mecanica cuantică ajunge la altă concluzie și anume că energia mișcării de rotație este cuantificată, adică ia numai anumite valori bine determinate. Ecuația lui Schrödinger care descrie mișcarea unei particule pe un cerc poate fi rezolvată exact.

Momentul cinetic $\vec{L} = \vec{I}x\vec{\omega}$ se cuantifică după legea:

$$L = \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)},$$

unde j este numărul cuantic de rotație. Ținând cont de relația (II.33) putem scrie:

$$E_{rot\,j} = E_k = \frac{L^2}{2I} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\,j(j+1)$$

(II.34) $$E_{rot\,j} = \frac{h}{8\pi^2 I}\,hj(j+1) = B_0 hj(j+1),$$

unde:

(II.35) $$B_0 = \frac{h}{8\pi^2 I}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reprezintă constanta de rotație. Indicele constantei de rotație indică starea de oscilație căreia îi aparține rotația considerată. Numărul cuantic de rotație poate lua valori întregi, inclusiv valoarea zero, adică j = 0,1,2,3,... . Conform relației (II.34) se observă că pentru J = 0, $E_{rot\,j} = 0$, adică mișcarea de rotație nu posedă energie în starea de rotație j = 0.

În fig. II.8 sunt reprezentate stările energetice de rotație și tranzițiile din stările inferioare pentru o moleculă biatomică heteronucleară.

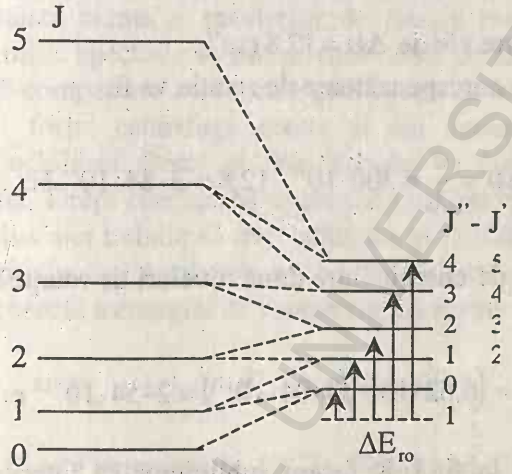


Fig. II.8 Spectrul de rotație al unei molecule diatomice heteronucleare

Diferența de energie dintre două niveluri de rotație consecutive este egală cu:

(II.36) $$\Delta E_{rot} = B_0 h\left[j'\left(j'+1\right) - j''\left(j''+1\right)\right],$$

unde prin j' am notat starea de rotație de energie mai mare, iar prin j'' starea de energie mai mică. Întrucât regula de selecție ne dă $\Delta j = \pm 1$, diferența de energie între două niveluri energetice de rotație consecutive este:

(II.37) $$\Delta E_{rot} = B_0 h \cdot 2j'.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Cunoscând intervalele spectrale dintre linii putem afla din relația (II.37) constanta de rotație B_0, iar cu ajutorul relației (II.35) găsim momentul de inerție al moleculei diatomice considerate. În acest fel, singurul parametru structural al moleculei (distanța internucleară de echilibru r_e) îl putem afla folosindu-ne de relația (II.31).

Aplicând modelul rotatorului rigid, în calitate de exemplu, putem calcula parametrii structurali ai moleculei HI. În infraroşu îndepărtat, spectrul de rotație al acestei molecule constă dintr-o serie de linii cu un interval spectral între ele de $\Delta\tilde{\upsilon} = 12{,}8\ \text{cm}^{-1}$.

Frecvența corespunzătoare de rotație va fi:

$$\Delta\upsilon = \frac{c}{\lambda} = 300 \cdot 10^{10} \cdot 12{,}8 = 3 \cdot 84 \cdot 10^{11}\ \text{Hz}.$$

Diferența de energie între două niveluri de rotație consecutive va fi egală cu:

$$h\Delta\upsilon = \left(6{,}62 \cdot 10^{27}\right)\left(3 \cdot 84 \cdot 10^{11}\right) = 2 \cdot 54 \cdot 10^{-15}\ \text{erg.s}.$$

Revenind la fig.II.8, facem sublinierea că intervalul dintre liniile spectrale conform relației (II.37) este constant şi egal cu $\Delta\upsilon = 2B_0$. În acest fel diferența de energie dintre două niveluri de rotație consecutive devine:

$$\Delta E_{rot} = h\Delta\upsilon = h \cdot 2B_0 = \frac{2h^2}{8\pi^2 I}.$$

Din această ultimă relație găsim $I = 4 \cdot 37 \cdot 10^{-40}\ \text{g.cm}^2$.

Iodul are numărul de masă egal cu 127. Prin urmare masa redusă a moleculei HI este:

$$M = \frac{127 \cdot 2}{127 + 1} \cdot \frac{1}{6{,}02 \cdot 10^{23}} = 1{,}65 \cdot 10^{-24}\ \text{g}.$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Folosindu-ne acum de relaţia (II.31) avem:

$$r_e^2 = \frac{4 \cdot 37 \cdot 10^{-40}}{127+1} = 2{,}65 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2 \text{ şi}$$

$$r_e = 1{,}63\ \text{Å}.$$

La o analiză atentă a spectrelor de rotaţie pură se constată că intervalul dintre liniile spectrale se micşorează odată cu creşterea numărului cuantic j. Această comportare se explică prin aceea că la energii de rotaţie mai mari efectul forţei centrifuge creşte şi din această cauză distanţa internucleară de echilibru creşte şi prin urmare va creşte momentul de inerţie al moleculei. Drept consecinţă intervalele de frecvenţă dintre linii se vor micşora. În plus aici trebuie să mai adăugăm şi faptul că în procesul de rotaţie pot să se producă şi oscilaţiile nucleelor. Luând în consideraţie cele arătate, expresia corectă a energiei de rotaţie capătă forma:

(II.38) $$E_{rot} = B_0 hj(j+1) - D_0 h[j(j+1)]^2$$

în care constanta D este aproximativ 10^{-4} B. Rezultă că al doilea termen din relaţia (II.38) este destul de mic şi în majoritatea cazurilor se neglijează.

În cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleaşi relaţii ca şi în cazul moleculelor diatomice. Problema este totuşi mai complicată. De exemplu în cazul moleculei OCS avem un singur moment de inerţie şi două distanţe internucleare de echilibru. Problema se poate rezolva dacă luăm două molecule cu izotopi diferiţi (deci mase diferite) şi dacă admitem că în această situaţie lungimile legăturilor rămân aceleaşi. În acest fel vom obţine două momente de inerţie şi vom putea afla cei doi parametri ai moleculei.

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.1 Valorile distanțelor internucleare de echilibru din unele molecule poliatomice liniare

Molecula	Legătura	r_e ($\overset{0}{A}$)	Legătura	r_e ($\overset{0}{A}$)
NNO	NN	1,126	NO	1,191
BrCN	CBr	1,790	CN	1,159
ClCN	CCl	1,629	CN	1,163
HCN	CH	1,064	CN	1,156
HC≡C-CN	CC	1,382	C=C	1,203

II. 5 Spectrele de rotație ale moleculelor poliatomice

Legitățile descrise în cazul moleculelor diatomice în general apar şi în cazul moleculelor poliatomice, însă spectrele de rotație ale moleculelor poliatomice se complică destul de mult.

O moleculă poliatomică neliniară se poate roti în jurul a trei axe reciproc perpendiculare cu centrul de coordonate în centrul de masă al moleculei (fig. II.9). Axele de coordonate sunt: <<a – a>>; <<b – b>>; <<c – c>>; iar momentele de inerție le-am notat respectiv cu I_a , I_b şi I_c . Pentru orice moleculă poliatomică dacă avem $I_a = I_b = I_c$ obținem așa numitul rotator sferic. În cazul în care $I_a \neq I_b = I_c$ avem rotatorul simetric, iar când cele trei momente de inerție sunt diferite ($I_a \neq I_b \neq I_c$) avem rotatorul asimetric.

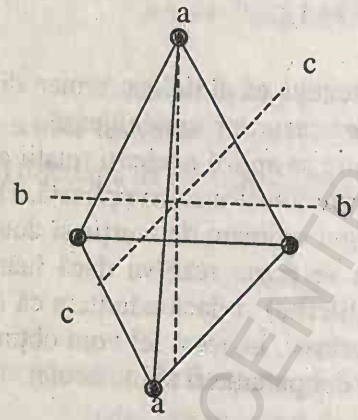


Fig. II.9 Sistemul de axe de coordonate în cazul analizării rotației unei molecule poliatomice

Pentru rotatorul simetric expresia energiei de rotație este de forma:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(II.39) $$E_{rot,jk} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b} j(j+1) + \frac{h^2 k^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{I_a} - \frac{1}{I_b}\right).$$

Din punct de vedere al mecanicii cuantice, pentru descrierea mişcării de rotaţie a moleculelor poliatomice neliniare sunt necesare trei numere cuantice: - numărul cuantic de rotaţie j, corespunzător cuantificării pătratului momentului cinetic de rotaţie; numărul cuantic m_j , corespunzător cuantificării proiecţiei momentului cinetic pe o axă preferenţială fixă în spaţiu, şi numărul cuantic k, dat de cuantificarea proiecţiei momentului de rotaţie pe o axă de simetrie legată de moleculă.

Dacă rotaţia moleculei în jurul axei <<a – a>> nu duce la modificarea momentului de dipol în raport cu direcţia radiaţiilor incidente, atunci pentru astfel de rotaţii nu avem absorbţie de radiaţii. Pentru aceste rotaţii regula de selecţie va avea forma $\Delta k = 0$. Pentru numărul cuantic j, ca şi în cazul moleculelor liniare, regula de selecţie are forma $\Delta j = \pm 1$. Deoarece k nu poate să se modifice, diferenţa între două niveluri consecutive, conform ecuaţiei (II:39), va fi:

(II.40) $$\Delta E_{rot\,j,k} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_b}\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right] \text{ pentru } j' - j'' = 1.$$

Facem sublinierea că în condiţiile impuse ultimul termen din ecuaţia (II.39) dispare din expresia diferenţei de energie $\Delta E_{rot\,j,k}$. Dacă notăm $\frac{h}{8\pi^2 I_b} = B_0^b$, atunci relaţia (II.40) devine:

$$\Delta E_{rot\,j,k} = B_0^b h\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right].$$

Observăm că ultima relaţie este identică cu relaţia (II.36) valabilă pentru molecule liniare. De aceea, procedura de determinare a parametrilor structurali în cazul moleculelor poliatomice de tip rotator simetric este identică cu cea prezentată pentru moleculele biatomice.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Moleculele poliatomice de tipul rotatorului asimetric au trei momente de inerție diferite între ele. Aceste molecule poliatomice nu posedă simetrie sau dacă posedă atunci sunt de simetrie joasă (pot avea un plan de simetrie sau două, de exemplu). Problema în acest caz trebuie rezolvată pentru fiecare moleculă în parte.

Tabelul II.2 Parametrii structurali ai unor molecule de tip rotator asimetric obținuți prin metoda spectroscopiei de microunde

Molecula	Unghiul dintre legături	Legătura	r_e ($\overset{0}{A}$)	Legătura	r_e ($\overset{0}{A}$)
HNCO	HNC, $128^O5'$	HN	0,987	NC	1,207
CH_3CH	HCH, $109^O28'$ COH, $110^O15'$	CH OH	1,10 0,958	CO	1,421
CH_2Cl_2	HCH, $112^O0'$ ClCCl, $111^O47'$	CH	1,068	CCl	1,772

II. 6 Legități generale în spectrele de oscilație-rotație

Spectrele de oscilație ale moleculelor pot fi studiate în orice stare de agregare a substanțelor: de gaz, lichidă sau solidă. În spectroscopie pentru analiza mișcărilor de oscilație ale nucleelor din molecule se folosește des noțiunea de variație a energiei potențiale în funcție de distanța internucleară U(r). În cazul mișcării de oscilație a nucleelor prin energie potențială înțelegem energia totală a electronilor (adică potențială și cinetică). Cele afirmate sunt motivate de faptul că la deplasarea nucleelor din poziția de echilibru, forțele chimice de legătură caută să-i readucă în poziția inițială. Dar legăturile chimice sunt determinate în primul rând de mișcarea electronilor și prin urmare forțele care readuc nucleele în pozițiile inițiale iau naștere pe seama modificării energiei totale a electronilor, modificarea condiționată de schimbarea pozițiilor nucleelor unele față de altele. În acest context energia totală a electronilor are sensul unei energii potențiale U(r).

Găsirea formei analitice a funcției U(r) pentru un interval mai mare de valori ale lui r, chiar pentru molecule diatomice, este o problemă destul

de complicată. Se cunoaşte că energia potenţială posedă un minim pentru r = r_e, unde r_e este distanţa internucleară de echilibru. În acest fel putem descompune funcţia U(r) într-o serie de puteri după valorile $(r - r_e)$ în felul următor:

(II.41) $$U(r)=U(r_e)+\frac{dU}{dr}(r-r_e)+\frac{1}{2}\frac{d^2U}{dr^2}(r-r_e)^2+\dots .$$

Întrucât $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_e}=0$,(nu se ia în consideraţie mişcarea de translaţie) ultima relaţie pentru cazul micilor oscilaţii se poate scrie sub forma:

(II.42) $$U(r)-U(r_e)=U(q)=K\frac{(r-r_e)^2}{2},$$

unde

$$K=\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_e}.$$

Sau

(II.43) $$U(r-r_e)=K\frac{(r-r_e)^2}{2}.$$

Din punct de vedere al teoriei clasice molecula diatomică se comportă ca un oscilator armonic de masă M, în care M este masa redusă a celor doi atomi şi care oscilează cu o frecvenţă:

(II.44) $$\upsilon_0=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K}{M}}.$$

Conform aceleiaşi teorii, energia de oscilaţie a moleculei poate să

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ia orice valoare, adică molecula poate să se găsească în orice stare energetică de oscilație de pe curba dată de relația (II.43). Aplicând teoria cuantică ajungem la concluzia că energia oscilatorului armonic este cuantificată. Rezolvând ecuația lui Schrödinger pentru acest oscilator și folosind forma potențialului dată de funcția (II.43) găsim pentru energie o expresie simplă de forma:

(II.45) $$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\upsilon_0 ,$$

unde v – reprezintă numărul cuantic de oscilație care poate lua valorile 0, 1, 2, 3, … .Sistemul de niveluri de oscilație din fig.II.10 a, aflate la intervale egale cu $h\upsilon_0$, corespunde expresiei energiei dată de formula (II.45).

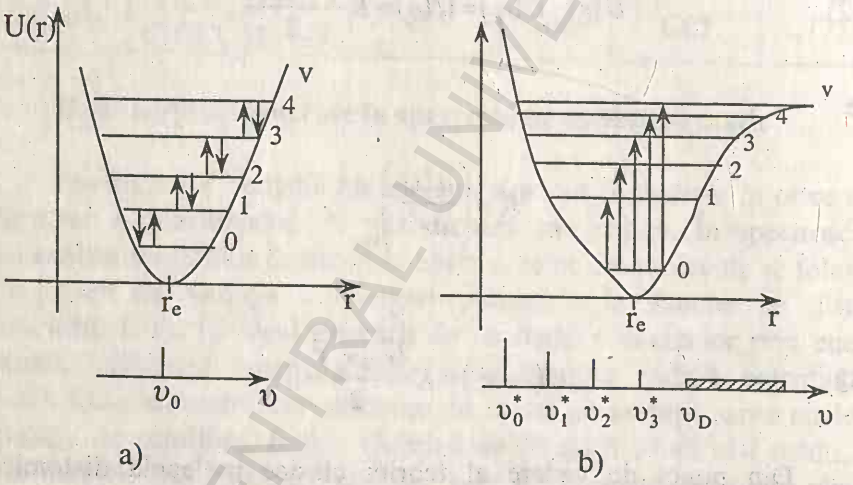


Fig. II.10 Curbele de energie potențială, nivelurile de energie și reprezentarea schematică a spectrelor pentru oscilatorul armonic (a) și oscilatorul anarmonic (b)

Regula de selecție pentru tranzițiile dintre nivelurile de oscilație indicate prin săgeți se scrie sub forma:

$$\Delta v = \pm 1 .$$

În această situație spectrul oscilatorului armonic constă dintr-o singură linie

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau bandă de frecvență de baza υ_0. Această frecvență este frecvența proprie de oscilație a oscilatorului armonic (fig. 10a). În limitele micilor oscilații rezultatele teoriilor clasice şi cuantice coincid.

Pentru oscilații de amplitudine mai mare nu mai putem aproxima molecula biatomică cu un oscilator armonic. Oscilațiile reale ale moleculelor vor fi întotdeauna mai mult sau mai puțin anarmonice. În această situație forma funcției (II.43) se schimbă. Până în prezent au fost propuse mai multe funcții care să descrie forma reală a curbelor $U(r)$. Una din cele mai cunoscute funcții de acest tip este formula propusă de Morse

(II.46) $$U(r-r_e)=D\left[1-e^{-a(r-r_e)}\right]^2$$

unde a – este o constantă ce caracterizează forma curbei, iar D – este energia de disociere a moleculei. Se poate observa din relația (II.46) că pentru $r\to\infty$, $U(r-r_e)\to D$. Pe de altă parte, pentru valori nu prea mari ale lui $(r-r_e)$, exponentul se poate descompune în serie de puteri în funcție de parametrul $(r-r_e)$ şi, dacă sunt reținuți doar primii doi termeni, ecuația (II.46) poate fi scrisă sub forma:

(II.47) $$U(r-r_e)=Da^2(r-r_e)^2$$

comparând ecuațiile (II.43) şi (II.47) găsim:

(II.48) $$K=2Da^2$$

adică în condițiile impuse mai sus constanta elastică (constanta de forță) trebuie să fie proporțională cu energia de disociere a moleculei. O asemenea legitate este confirmată şi de datele experimentale.

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul II.3 Valorile constantelor de forţă şi a energiilor de disociere pentru unii acizi organici

Molecula	D (kcol/mol)	$K \cdot 10^{-2}$, N/m
HI	71,5	2,89
HBr	87,5	3,78
HCI	102,0	4,74
HF	145,0	8,65

Din compararea relaţiilor (II.44) şi (II.48) obţinem:

(II.49) $$a = 2\pi\upsilon_0\sqrt{\frac{M}{2D}}.$$

Observăm deci, că având din datele experimentale frecvenţa corespunzătoare oscilaţiilor armonice ale moleculei şi energia de disociere D, putem să găsim valoarea constantei a şi după aceea să găsim forma funcţiei energiei potenţiale dată de relaţia (II.46), funcţie ce aproximează forma reală $U(r-r_e)$ a moleculei de cercetat. În acest fel putem determina caracterul mişcării de oscilaţie a nucleelor din moleculă pentru orice valori ale amplitudinilor de oscilaţie.

Valorile energiei de oscilaţie pentru un oscilator anarmonic a cărui curbă de potenţial este descrisă de ecuaţia (II.46) sunt date de ecuaţia:

(II.50) $$E_{osc} = \left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)h\upsilon_0 - \frac{h^2\upsilon_0^2}{4D}\left(\mathrm{v} + \frac{1}{2}\right)^2,$$

unde v – este un număr cuantic care poate lua valorile v = 1,2,3,... . Observăm că aceste niveluri de oscilaţie (fig.II.10b) sunt din ce în ce mai apropiate pe măsură ce cresc valorile numărului cuantic v şi se unesc pentru $E_{osc} \to D$. Regula de selecţie pentru oscilaţii armonice este de forma:

$$\Delta\mathrm{v} = \pm1, \pm2, \pm3, \ldots$$

BCU IAŞI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

şi în acest caz sunt posibile tranziţii radiative între oricare dintre nivelurile de oscilaţie. Forma generală a unui spectru pentru oscilatorul anarmonic este reprezentată schematic în Fig. II.10b. Se observă pe figură sistemul de benzi care sunt de intensitate din ce în ce mai mică pe măsură ce creşte numărul de undă, sistem de benzi urmate de un spectru continuu corespunzător emisiei sau absorbţiei de radiaţii de energie egală cu energia de disociere a moleculei considerate. Banda de oscilaţie ce corespunde tranziţiei de pe nivelul de vibraţie v = 0 pe nivelul v = 1 se numeşte bandă fundamentală sau bandă de bază şi are frecvenţa în maximul de absorbţie υ_0'. Următoarea bandă se numeşte armonica întâi şi are o frecvenţă în maxim ceva mai mică decât $2\upsilon_0'$. A treia bandă corespunde armonicii a doua şi frecvenţa maximului de absorbţie este egală cu aproximativ $3\upsilon_0'$ ş.a.m.d. Toate aceste benzi tind către limita $\upsilon_D \approx \frac{D}{h}$ după care începe spectrul continuu.

Ţinând cont de faptul că frecvenţele oricăror tranziţii între nivelurile de oscilaţie pot fi determinate cu ajutorul formulei:

$$\upsilon_{v' \to v''} = \frac{1}{h}\left(E_{osc\ v'} - E_{osc\ v''}\right) \tag{II.51}$$

unde v' sunt numerele cuantice ale stărilor de oscilaţie de energie mai mare, respectiv v'' - de energie mai mică, putem scrie frecvenţele tranziţiilor sub forma:

$$\begin{aligned} \upsilon_0^* &= \upsilon_0(1-2x) \\ \upsilon_0^* &= 2\upsilon_0(1-3x) \\ \upsilon_0^* &= 3\upsilon_0(1-4x) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned} \tag{II.52}$$

unde υ_0 este frecvenţa ce o obţinem când lucrăm în aproximaţia oscilatorului armonic, iar

BCU IASI / CENTRALA UNIVERSITARA

(II.53) $$x = \frac{h\upsilon_0}{4D}.$$

În fig. II.10a, este reprezentat schematic spectrul pe care ar trebui să-l obținem dacă aproximăm molecula diatomică cu un oscilator armonic. În această situație spectrul ar consta doar dintr-o bandă care ar avea maximul de absorbție la frecvența υ_0. În realitate, pentru molecule diatomice, frecvențele de oscilație pure apar în spectru destul de rar. Acest lucru este condiționat de rotația moleculelor care se produce în acelaşi timp cu oscilațiile nucleelor. Frecvențele de rotație sunt de 10^2 sau 10^3 ori mai mici decât frecvențele de oscilație. Să notăm frecvența de rotație a moleculei cu υ_r. Mişcările de oscilație şi rotație interacționează între ele la fel cum ar fi interacționat între ele două pendule cuplate. În această situație, în locul frecvențelor pure de oscilație υ_0 apar două frecvențe $\upsilon_0 \pm \upsilon_r$, aflate în spectru nu prea departe de locul unde trebuie să apară frecvența de oscilație pură. Luând în considerare numărul mare de molecule care pot să se rotească cu frecvențe diferite şi ținând cont că fiecare moleculă absoarbe sau emite o pereche de linii, cu ajutorul unui spectrofotometru de înaltă rezoluție de ambele părți ale frecvenței de oscilație pură ar trebui să vedem grupe de linii. Dacă sistemul dispersiv al spectrofotometrului are o putere mică de separație, obținem nişte spectre continui de absorbție cu o distribuție de intensități dată în fig. II.11.

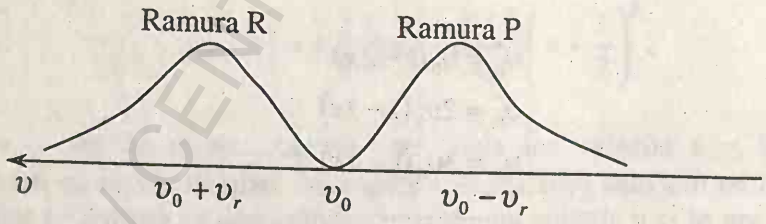


Fig. II.11 Banda de oscilație-rotație a unei molecule diatomice heteronucleare obținută cu un aparat spectral de joasă rezoluție

Observăm că intensitatea radiației absorbite de frecvență υ_0 este

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

egală cu zero. Argumentele în favoarea celor afirmate sunt următoarele. Energia de oscilație și rotație a unei molecule diatomice o putem scrie sub forma:

$$E_{osc} = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\upsilon_0 + \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1). \tag{II.54}$$

Admitem că are loc o tranziție între două niveluri de vibrație. Diferența de energie o scriem astfel:

$$E'_{osc} - E''_{osc} = h\upsilon_0 (v' - v'') + Bh\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right]$$

unde

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I}.$$

Pentru banda de oscilație de bază sau fundamentală $v'-v'' = 1$ și diferența de energie de oscilație a tranziției considerate devine:

$$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + Bh\left[j'(j'+1) - j''(j''+1)\right]. \tag{II.55}$$

Într-un paragraf anterior am stabilit regula de selecție pentru numărul cuantic de rotație de forma:

$$\Delta J = 0 \pm 1$$

dacă $J'-j'' = +1$, ecuația (II.55) o putem scrie sub forma:

$$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + 2Bhj' \tag{II.56}$$

unde j' poate lua valorile $j' = 1,2,3,\ldots$ în afară de valoarea zero, deoarece în acest caz J'' ar deveni negativ.

Dacă $j'-j'' = -1$, ecuația (II.55) o putem scrie sub felul următor:

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(II.57) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 - 2Bhj''$$

cu $j'' = 1,2,3,\ldots$. În condiții speciale poate să aibă loc și tranziția $j' - j'' = 0$. În acest caz ecuația (II.55) devine:

(II.58) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 .$$

Ecuațiile (II.56), (II.57) și (II.58) pot fi scrise printr-o singură ecuație de forma:

(II.59) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + 2Bhm$$

unde m poate lua valorile $m = 0,\pm1,\pm2,\pm3,\ldots.$

Când m = 0, luăm în considerare tranziția de oscilație care nu este însoțită de nici o modificare a stării energetice de rotație a moleculei. Această tranziție determină apariția în spectru a unei linii intense acolo unde începe spectrul de oscilație-rotție. Această linie poartă denumirea de ramură de zero sau ramura Q. O moleculă diatomică posedă în spectrul de oscilație-rotație o ramură Q dacă distribuția densității electronice este asimetrică față de axa care unește cele două nuclee (adică posedă un moment unghiular). O moleculă care posedă un astfel de spectru în infraroșu apropiat este molecula paramagnetică ($\mu_{mag} \neq 0$) NO, cu un număr impar de electroni.

Dacă m ia valori pozitive, atunci spre frecvențe mai mari de la linia zero, apare un grup de linii echidistante care formează ramura pozitivă sau ramura R.

Dacă m ia valori negative atunci apare în spectru un grup de linii echidistante spre frecvențe mai mici față de linia de zero, acestea formând ramura negativă sau ramura P (fig. II.12).

În spectrele diferitelor molecule, totuși, ramurile P, Q și R nu sunt formate din linii echidistante, iar ramura Q atunci când apare nu constă numai dintr-o singură linie, ci aceasta chiar posedă o structură fină. Aceste manifestări în spectrele de oscilație-rotație se datorează faptului că momentele de inerție ale moleculei nu sunt aceleași în stările de oscilație inferioară și superioară. Dacă momentele de inerție sunt diferite în cele două

BCU IAȘI - BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

stări înseamnă că şi constantele de rotaţie vor fi diferite.

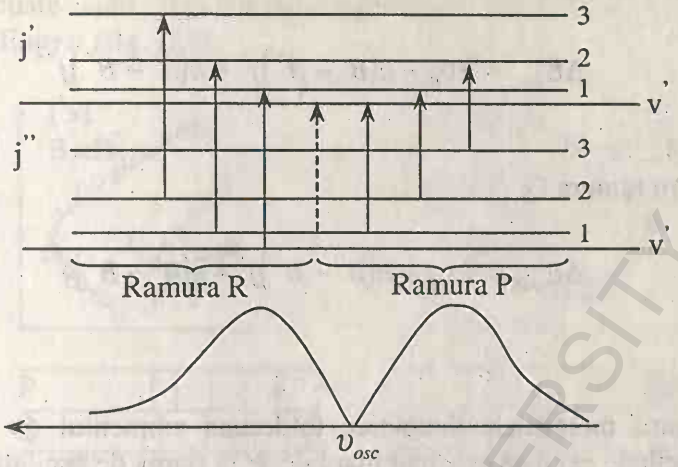


Fig. II.12 Reprezentarea schematică a tranziţiilor de oscilaţie-rotaţie în cazul spectrelor moleculelor diatomice

Să notăm deci cu B' constanta de rotaţie pentru starea energetică superioară şi cu B'' constanta de rotaţie pentru starea energetică inferioară. În aceste condiţii ecuaţia (II.55) devine:

(II.60) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + B'hj'\left(j'+1\right) - B''hj''\left(j''+1\right).$$

Impunând ca şi înainte condiţiile:

$J'-J''=+1$ pentru ramura pozitivă sau R,

$j'-j''=-1$ pentru ramura negativă sau P şi

$j'-j''=0$ pentru ramura Q, obţinem pentru diferenţele energiilor de oscilaţie între nivelurile pentru care au loc tranziţiile permise valorile:

Pentru ramura R:

(II.61) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + h\left(B'+B''\right)j' + h\left(B'-B''\right)j'^2$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

unde $j'=1,2,3,\ldots$.

Pentru ramura P:

(II.62) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 - h\left(B' - B''\right)j'' + h\left(B' - B''\right)j''^2$$

cu $j''=1,2,3,4,\ldots$.

Pentru ramura Q:

(II.63) $$\Delta E_{osc} = h\upsilon_0 + h\left(B' - B''\right)j' + h\left(B' - B''\right)j'^2$$

cu $j'=1,2,3,\ldots$.

Pentru moleculele diatomice totdeauna momentul de inerţie în starea de oscilaţie excitată este mai mare decât în starea de oscilaţie de bază, adică $I'>I''$ şi prin urmare $B'<B''$. Din această cauză ultimii termeni din relaţiile (II.61), (II.62) şi (II.63) devin negativi. Mai mult, în ramurile R, pe măsură ce numărul cuantic j' creşte, acest termen devine treptat din ce în ce mai mare şi poate să depăşească al doilea termen din relaţia (II.61). Din acest motiv mărimea ΔE_{osc} la început creşte iar după aceea începe să scadă. În spectroscopie se spune că în acest caz ramura R posedă un cap de bandă, acolo unde liniile se grupează într-un mod caracteristic. Acest cap de bandă se găseşte în domeniul frecvenţelor înalte în raport cu frecvenţa liniei de zero şi ramura R începe să aibă linii din ce în ce mai puţin intense spre domeniul lungimilor de undă mai mari.

Ramurile P şi Q conţin linii a căror frecvenţă scade monoton pe măsură ce creşte numărul cuantic j'.

În cazul moleculelor poliatomice liniare se aplică aceleaşi legităţi pentru spectrele de oscilaţie-rotaţie ca şi în cazul moleculelor diatomice, dar pentru moleculele poliatomice neliniare şi moleculele diatomice la care în acelaşi timp are loc şi tranziţia electronică, momentul de inerţie al moleculei în stare excitată nu trebuie să fie neapărat mai mare decât momentul de inerţie în starea de bază. Pot fi situaţi când $I'<I''$ şi prin urmare $B'>B''$. În acest caz capul de bandă apare în ramura P şi liniile devin din ce în ce mai

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

rare spre lungimi de undă mai mici. Ramurile R şi Q conţin linii a căror frecvenţă creşte monoton odată cu creşterea numărului cuantic de rotaţie. Cele afirmate sunt reprezentate schematic cu ajutorul aşa numitelor diagrame Fortrat (fig. II.5).

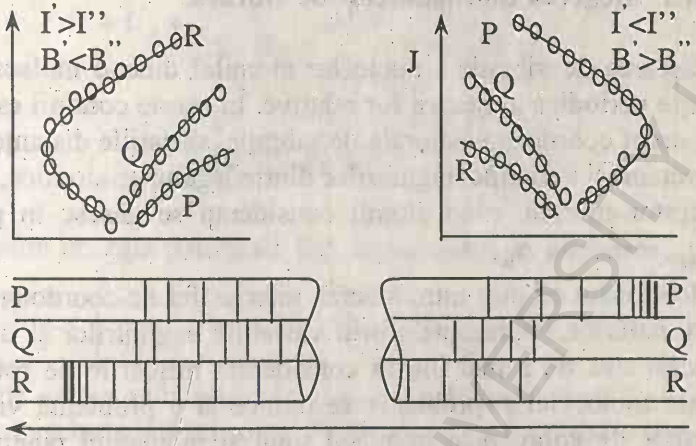


Fig. II.13 Legătura dintre ramurile P, Q şi R conform diagramelor Fortrat

Studiind spectrele moleculelor, în funcţie de locul unde apar capetele de bandă, în spectrul electronic sau în spectrul de oscilaţie-rotaţie, şi observând bineînţeles, degradarea capătului de bandă, se poate deodată stabili dacă momentul de inerţie este mai mare în starea de bază decât în starea excitată sau invers.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. III
SPECTRELE DE OSCILAȚIE ALE MOLECULELOR POLIATOMICE

III.1 Alegerea coordonatelor de vibrație

Mișcarea de vibrație a nucleelor atomilor dintr-o moleculă constă într-o variație periodică a așezării lor relative. În aceste condiții este bine ca să alegem, drept coordonate naturale de vibrație, variațiile distanțelor dintre atomi ,q, precum și variațiile unghiurilor dintre legăturile atomice, α, față de valorile acestor mărimi, când atomii considerați se găsesc în poziția de echilibru q_0, respectiv α_0.

Menționăm că prin introducerea unor astfel de coordonate relative (coordonate naturale, reprezentate prin variațiile unghiurilor și distanțelor) dispare necesitatea de a mai lua în considerare mișcările de rotație și de translație ale moleculei și problema se reduce la o problemă vibrațională pură. În astfel de coordonate impulsul total și momentul cinetic total al moleculei se anulează în mod automat.

Pot fi introduse, drept coordonate naturale, și variațiile distanțelor dintre atomii care nu formează între ei legături chimice sau variații de unghiuri care nu reprezintă unghiuri dintre legături vecine și care au un atom comun.

În alegerea coordonatelor de vibrație naturale, în orice situație trebuie să ținem cont de mărimile forțelor de interacțiune dintre atomii din moleculă, forțe care determină mișcarea de vibrație. Aceste forțe pot fi caracterizate prin niște constante care intervin în expresia energiei potențiale.

Energia potențială a unei molecule poliatomice, adică energia ei electronică (E_{el}) în cazul unor nuclee fixe, este o funcție de coordonatele naturale de vibrație:

(III.1) $$U = U(S_1, S_2, \ldots, S_n)$$

În apropierea valorii minime, adică în jurul punctului pentru care

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$S_1 = S_2 = ... = S_r = 0$, funcția ce determină energia potențială, (III.1), poate fi dezvoltată în serie de puteri sub forma:

$$U = U_0 + \sum_{\lambda=1}^{r}\left(\frac{\partial U}{\partial S_\lambda}\right)_0 S_\lambda + \frac{1}{2!}\sum_{\lambda\mu}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu}\right)_0 S_\lambda S_\mu + \frac{1}{3!}\sum_{\lambda\mu\upsilon}\left(\frac{\partial^3 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu \partial S_\upsilon}\right)_0 S_\lambda S_\mu S_\upsilon + ... \quad \text{(III.2)}$$

Dacă socotim energia potențială față de minimul ei, atunci $U_0 = (E_{el})_0 = 0$.

Termenul liniar $\left(\frac{\partial U}{\partial S_\lambda}\right)_0$ se anulează ca urmare a condițiilor de echilibru care trebuie să fie satisfăcute de toate coordonatele (impuls egal cu zero, rezultanta forțelor egală cu zero). Neglijăm, de asemenea, termenul cubic și pe cei superiori ca fiind mici.

Făcând notația

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S_\lambda \partial S_\mu}\right)_0 = K_{\lambda\mu} \quad \text{(III.3)}$$

obținem pentru cazul oscilațiilor mici, efectuate în vecinătatea pozițiilor de echilibru, următoarea expresie pentru energia potențială:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \left(K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}\right). \quad \text{(III.4)}$$

Se observă că expresia (III.4) conține atât termenii care intră în S_λ^2, cât și pe cei în care apar produsele $S_\lambda S_\mu$ între diversele coordonate.

Pentru a înțelege mai bine aceste lucruri, alegem o moleculă triatomică XYZ neliniară (Fig. III.1) și vom scrie pentru această moleculă forma

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

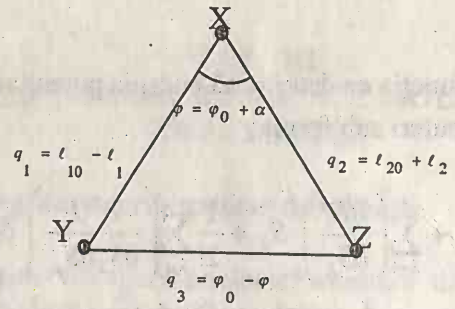


Fig. III.1

explicită a energiei potențiale. Variațiile lungimilor legăturilor atomice X-Y și X-Z le-am notat cu q_1 și respectiv q_2, iar variația unghiului dintre legături Y-X-Z cu α.

Dacă admitem că: $S_1 = q_1$, $S_2 = q_2$ și $S_3 = \alpha$ și ținând cont și de faptul că $K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}$ (coeficienți simetrici în privința indicilor), relația (III.4) o putem scrie pentru cazul considerat sub forma:

(III.5) $$U = \frac{1}{2}K_{11}q_1^2 + \frac{1}{2}K_{22}q_2^2 + \frac{1}{2}K_{33}\alpha^2 + K_{13}q_1\alpha + K_{23}q_2\alpha + K_{12}q_1q_2.$$

Am obținut astfel trei termeni diagonali ce conțin pătratele coordonatelor de vibrație și trei termeni nediagonali, care conțin produsele diverselor coordonate de vibrație.

Forțele care modifică lungimile legăturilor X-Y și X-Z sunt respectiv egale cu:

(III.6) $$f_1 = -\frac{\partial U}{\partial q_1} = -K_{11}q_1 - K_{12}q_2 - K_{13}\alpha$$

(III.7) $$f_2 = -\frac{\partial U}{\partial q_2} = -K_{22}q_2 - K_{12}q_1 - K_{23}\alpha.$$

Forța care modifică coordonata unghiulară este dată de relația:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.8) $$f_3 = -\frac{\partial U}{\partial \alpha} = -K_{33}\alpha - K_{13}q_1 - K_{23}q_2 \ .$$

Aici f_3 are semnificația momentului forței față de o axă perpendiculară pe planul figurii.

În relația (III.6) primul termen reprezintă forța cvasielastică obișnuită, care depinde de valoarea coordonatei considerate. Termenii doi și trei dau în schimb forțele cvasielastice care modifică coordonata în cauză, însă care depind de variația celei de-a doua legături, cum și de variația unghiului.

Coeficientul K_{11} reprezintă o constantă de forță a primei legături, iar coeficienții K_{12} și K_{13} caracterizează acțiunea variațiilor legăturii a doua și a unghiului asupra primei legături.

În felul acesta, deși constanta de forță K_{12} determină interacțiunea legăturilor; se obișnuiește să se vorbească și despre o interacțiune a coordonatelor. În legătură cu aceasta putem spune că coeficienții nediagonali, $K_{\lambda\mu}\ (\lambda \neq \mu)$, din formula (III.4) determină interacțiunea coordonatelor S_λ și S_μ, iar coeficienții diagonali $K_{\lambda\lambda}$, "acțiunea coordonatei S_λ asupra ei însăși".

În cazul general al moleculelor poliatomice energia potențială poate fi scrisă într-o formă analogă cu relația (III.5) și anume:

(III.9) $$U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda} S_\lambda^2 + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ (\mu > \lambda)}} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \quad (K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}) \ .$$

În relația (III.9) sunt scoși în evidență termenii care depind de pătratul unei coordonate, precum și termenii care depind de produsele a două coordonate și care caracterizează interacțiunea lor.

În principiu, toți coeficienții $K_{\lambda\mu} \neq 0$, însă practic în cazul moleculelor complicate, pentru coordonatele S_λ și S_μ corespunzătoare

BCU MIHAI EMINESCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

legăturilor sau unghiurilor depărtate între ele, $K_{\lambda\mu}$ pot fi consideraţi ca fiind nuli.

Întrucât rezolvarea problemei privind vibraţiile se complică foarte mult ca urmare a existenţei termenilor nediagonali, este foarte indicat ca alegerea coordonatelor de vibraţie să se facă astfel, încât numărul termenilor nediagonali să fie cât mai mic.

III.2 Metoda generală de rezolvare a problemei privind vibraţiile normale ale moleculelor

Vibraţiile normale ale moleculelor poliatomice pot fi aflate cu ajutorul teoriei generale a micilor vibraţii, cu luarea în considerare a particularităţilor specifice moleculelor .

În teoria micilor vibraţii se porneşte de la expresiile pătratice pentru energia cinetică T şi energia potenţială U, care se pot scrie sub forma:

(III.10)
$$\begin{cases} T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda,\mu=1}^{r} M_{\lambda\mu}\dot{S}_\lambda \dot{S}_\mu , \\ U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda\mu=1}^{r} K_{\lambda\mu} S_\lambda S_\mu \end{cases}$$

unde T depinde numai de vitezele $\dot{S}_\lambda = \frac{dS_\lambda}{dt}$, iar U numai de coordonatele S_λ.

Expresiile (III.10) pot fi scrise sub forma (III.9), impunând condiţia ca: $M_{\lambda\mu} = M_{\mu\lambda}$; $K_{\lambda\mu} = K_{\mu\lambda}$,

Mi - coef de interacţiune cinematică

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.11)
$$\begin{cases} T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda}\dot{S}_{\lambda}^{2} + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \mu>\lambda}} M_{\lambda\mu}\dot{S}_{\lambda}\dot{S}_{\mu} \\ U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda}S_{\lambda}^{2} + \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \mu>\lambda}} K_{\lambda\mu}S_{\lambda}S_{\mu} \end{cases}$$

interacțiunile coordonatelor

Am stabilit deja că cea de-a doua sumă din expresia energiei potențiale reprezintă contribuția interacțiunii coordonatelor. Întrucât această interacțiune este determinată de forțele cvasielastice și se exprimă prin intermediul constantelor de forță o vom numi interacțiune dinamică. În mod analog se poate admite că cea de a doua sumă din expresia energiei cinetice reprezintă tot o energie de interacțiune pe care o vom numi interacțiune cinematică, deoarece nu depinde de forțele cvasielastice, ci numai de caracterul mișcării.

În cazul în care interacțiunile dinamică și cinematică sunt neglijate, toți coeficienții nediagonali $K_{\lambda\mu}$ și $M_{\lambda\mu}$, pentru $\lambda \neq \mu$, se anulează, iar expresiile (III.11) devin:

(III.12)
$$\begin{cases} T = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} M_{\lambda\lambda}\dot{S}_{\lambda}^{2} \\ U = \frac{1}{2}\sum_{\lambda} K_{\lambda\lambda}S_{\lambda}^{2} \end{cases}.$$

Energia totală va fi egală cu:

(III.13)
$$H = T + U = \sum_{\lambda}\frac{1}{2}\left(M_{\lambda\lambda}\dot{S}_{\lambda}^{2} + K_{\lambda\lambda}S_{\lambda}^{2}\right) = \sum_{\lambda} H_{\lambda}.$$

Relația (III.13) ne spune că energia totală este egală cu suma energiilor H_{λ} a oscilatorilor armonici care vibrează după legea

BCU IAȘI / CENTRALA UNIVERSITARĂ / LIBRARY

(III.14) $$S_\lambda = S_{\lambda 0} \sin \omega_\lambda t = S_{\lambda 0} \sin 2\pi \upsilon_\lambda t ,$$

cu frecvențele:

(III.15) $$\omega_\lambda = 2\pi \upsilon_\lambda = \sqrt{\frac{K_{\lambda\lambda}}{M_{\lambda\lambda}}} .$$

În aceste condiții se observă că, în lipsa interacțiunilor dinamică și cinematică, fiecare coordonată ar fi trebuit să varieze independent față de altele cu pulsația ω_λ.

Desigur, în cazul general, interacțiunile dinamică și cinematică nu sunt nule. Totuși, energiile potențială și cinetică, U și T, pot fi exprimate întotdeauna sub o formă analogă cu relațiile (III.12), dacă trecem de la coordonatele inițiale S_λ la combinațiile lor liniare, adică:

(III.16) $$\xi_i = \sum_\lambda C_{i\lambda} S_\lambda .$$

În relația (III.16) mărimile ξ_i reprezintă așa numitele coordonate normale, adică coordonate care variază fiecare cu o anumită frecvență υ_i. În aceste coordonate energiile T și U sunt de forma:

(III.17) $$\begin{cases} T = \frac{1}{2} \sum_i M_i \dot{\xi}_i^2 \\ U = \frac{1}{2} \sum_i K_i \xi_i^2 \end{cases} ,$$

în care M_i și K_i sunt constante noi, care depind de vechile constante $M_{\lambda\mu}$ și $K_{\lambda\mu}$, cât și de coeficienții $C_{i\lambda}$ ai transformării (III.16).

În această situație energia totală va fi:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.18) $$H = T + U = \sum_i \frac{1}{2}\left(M_i \dot{\xi}_i^2 + K_i \xi_i^2 \right) = \sum_i H_i ,$$

adică este egală din nou cu suma energiilor oscilatorilor armonici care vibrează după legea:

(III.19) $$\xi_i = \xi_{i0} \sin \omega_i t = \xi_{i0} \sin \upsilon_i t \text{ , unde}$$

(III.20) $$\omega_i = 2\pi\upsilon_i = \sqrt{\frac{K_i}{M_i}},$$

sunt frecvențele vibrațiilor normale.

Din cele prezentate putem să tragem concluzia că problema micilor vibrații se reduce la aducerea expresiilor pentru T și U la forma (III.17).

Pentru a înțelege mai bine etapele ce urmează să le parcurgem pentru găsirea frecvențelor oscilațiilor normale, cât și a formei acestora, să analizăm în amănunt cazul unei molecule triatomice liniare de tipul ABC, formată din trei atomi A, B, C cu mase diferite (Fig.III. 2).

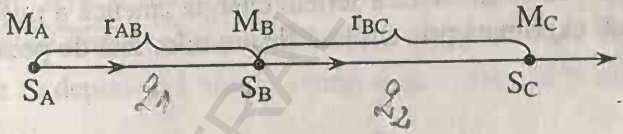


Fig. III.2 Molecula triatomică liniară

Energia potențială este de forma:

(III.21) $$U = \frac{1}{2} K_{11} q_1^2 + \frac{1}{2} K_{22} q_2^2 + K_{12} q_1 q_2$$

în care:

(III.22) $$q_1 = S_B - S_A \text{ și } q_2 = S_C - S_B$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

reprezintă coordonatele naturale de vibrație, exprimate prin deplasările S_A, S_B și S_C ale atomilor de-a lungul axei moleculei. Observăm, de asemenea, că q_1 și q_2 nu reprezintă altceva decât variațiile lungimii legăturilor atomice A-B și B-C.

Energia cinetică o putem scrie sub forma:

(III.23) $$T = \frac{1}{2} M_{11} \dot{q}_1^2 + \frac{1}{2} M_{22} \dot{q}_2^2 + M_{12} \dot{q}_1 \dot{q}_2,$$

în care:

(III.24) $$\begin{cases} M_{11} = \dfrac{M_A (M_B + M_C)}{M_A + M_B + M_C} \\ M_{22} = \dfrac{(M_A + M_B) M_C}{M_A + M_B + M_C} \\ M_{12} = \dfrac{M_A M_C}{M_A + M_B + M_C} \end{cases}$$

Expresiile (III.24) le obținem dacă scriem energia cinetică a mișcării față de centrul de masă, exprimată prin deplasările atomilor față de pozițiile inițiale și anume:

(III.25) $$T = \frac{1}{2} M_A \dot{S}_A^2 + \frac{1}{2} M_B \dot{S}_B^2 + \frac{1}{2} M_C \dot{S}_C^2,$$

în același timp impunem condiția ca impulsul total să fie nul, adică:

(III.26) $$M_A \dot{S}_A + M_B \dot{S}_B + M_C \dot{S}_C = 0.$$

Ținând cont și de relațiile (III.22) avem:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.27)
$$\begin{cases} \dot{q}_1 = \dot{S}_B - \dot{S}_A \\ \dot{q}_2 = \dot{S}_C - \dot{S}_B \end{cases}$$

Luând în considerare relația (III.26) și egalitățile (III.27) găsim:

(III.28)
$$\begin{cases} \dot{S}_A = -\dfrac{(M_B + M_C)\dot{q}_1 + M_C \dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C} \\ \dot{S}_B = \dfrac{M_A \dot{q}_1 - M_C \dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C} \\ \dot{S}_C = \dfrac{M_A \dot{q}_1 + (M_A + M_B)\dot{q}_2}{M_A + M_B + M_C} \end{cases}$$

Introducând relațiile (III.28) în (III.25) și efectuând unele calcule găsim relațiile (III.24).

Observăm că odată cu creșterea masei atomului B, coeficientul M_{12} tinde spre zero și interacțiunea dintre legăturile atomice A-B și B-C dispare. În același timp coeficienții M_{11} și M_{22}, devin acum egali cu M_A și M_C deoarece se deplasează numai atomii A și C, fiindcă B rămâne practic nemișcat.

Putem găsi ecuațiile de mișcare ale nucleelor folosind ecuațiile lui Lagrange scrise sub forma:

(III.29)
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_1}\right) = -\frac{\partial U}{\partial q_1}.$$

Se aplică ecuațiile lui Lagrange pentru energiile cinetică și potențiala date de expresiile (III.23) și (III.21):

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.30)
$$\begin{cases} \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{q}_1}\right) = M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 \\ -\dfrac{\partial U}{\partial q_1} = -K_{11}q_1 - K_{12}q_2 \\ \dfrac{d}{dt}\left(\dfrac{\partial T}{\partial \dot{q}_2}\right) = M_{22}\ddot{q}_2 + M_{12}\ddot{q}_1 \\ -\dfrac{\partial U}{\partial q_2} = -K_{22}q_2 - K_{12}q_1 \end{cases}$$

Pentru simetrie am luat deja $M_{21} = M_{12}$ şi $K_{21} = K_{12}$.
Ecuaţiile de mişcare, folosind (III.30) devin:

(III.31)
$$\begin{cases} M_{11}\ddot{q}_1 + M_{12}\ddot{q}_2 = -K_{11}q_1 - K_{12}q_2 \\ M_{21}\ddot{q}_1 + M_{22}\ddot{q}_2 = -K_{22}q_2 - K_{21}q_1 \end{cases}$$

Sistemul de ecuaţii diferenţiale (III.31) se poate dintr-o dată rezolva, ceea ce se întâmplă de multe ori. Putem însă să obţinem informaţii mai multe dacă îl vom rezolva mai întâi în raport cu acceleraţiile $\ddot{q}_1$ şi $\ddot{q}_2$. În acest fel apare net în evidenţă legătura dintre problema pentru două grade de libertate şi problemele ce se pun pentru un singur grad de libertate, atunci când nu există interacţiuni.

Dacă, $M_{12} = K_{12} = 0$, atunci

(III.32)
$$\begin{cases} M_{11}\ddot{q}_1 = -K_{11}q_1 \\ M_{22}\ddot{q}_2 = -K_{22}q_2 \end{cases}, \text{ de unde}$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.33)
$$\begin{cases} \ddot{q}_1 = -\dfrac{K_{11}}{M_{11}} q_1 \\ \ddot{q}_2 = -\dfrac{K_{22}}{M_{22}} q_2 \end{cases}$$

Notăm $D_{11} = \dfrac{K_{11}}{M_{11}}$ şi $D_{22} = \dfrac{K_{22}}{M_{22}}$. De aici putem determina frecvenţele vibraţiilor în aproximaţia de ordin zero.

(III.34)
$$\begin{cases} \omega_1 = 2\pi\upsilon_1 = \sqrt{\dfrac{K_{11}}{M_{11}}} = \sqrt{D_{11}} \\ \omega_2 = 2\pi\upsilon_2 = \sqrt{\dfrac{K_{22}}{M_{22}}} = \sqrt{D_{22}} \end{cases}$$

Pentru rezolvarea sistemului de ecuaţii diferenţiale (III.31), înmulţim ecuaţiile cu A_{11} şi A_{12} şi le adunăm. După aceea le înmulţim cu A_{21} şi A_{22} şi le adunăm din nou. Coeficienţii A_{11}, A_{12}, A_{21} şi A_{22} îi alegem în aşa fel încât:

(III.35)
$$\begin{cases} A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21} = 1 \\ A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22} = 0 \\ A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21} = 0 \\ A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22} = 1 \end{cases}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.36)
$$\begin{cases}(A_{11}M_{11}+A_{12}M_{21})\ddot{q}_1+(A_{11}M_{12}+A_{12}M_{22})\ddot{q}_2=-(A_{11}K_{11}+\\ \quad +A_{12}K_{21})q_1-(A_{11}K_{12}+A_{12}K_{22})q_2\\ (A_{21}M_{11}+A_{22}M_{21})\ddot{q}_1+(A_{21}M_{12}+A_{22}M_{22})\ddot{q}_2=-(A_{21}K_{11}+\\ \quad +A_{22}K_{21})q_1-(A_{21}K_{12}+A_{22}K_{22})q_2\end{cases}$$

(III.37)
$$\begin{cases}\ddot{q}_1=-D_{11}q_1-D_{12}q_2\\ \ddot{q}_2=-D_{21}q_1-D_{22}q_2\end{cases}\quad \text{unde}$$

(III.38)
$$\begin{cases}A_{11}K_{11}+A_{12}K_{21}=D_{11}\\ A_{11}K_{12}+A_{12}K_{22}=D_{12}\\ A_{21}K_{11}+A_{22}K_{21}=D_{21}\\ A_{21}K_{12}+A_{22}K_{22}=D_{22}\end{cases}$$

Deci am găsit valorile accelerațiilor $\ddot{q}_1$ și $\ddot{q}_2$, ale mișcărilor de oscilație a celor două legături atomice date de relațiile (III.37). Soluțiile ecuațiilor (III.37) le alegem de forma:

(III.39)
$$\begin{cases}q_1=q_{10}\sin\omega t\\ q_2=q_{20}\sin\omega t\end{cases}.$$

Înlocuind în relațiile (III.37) obținem:

(III.40)
$$\begin{cases}(D_{11}-\omega^2)q_{10}+D_{12}q_{20}=0\\ D_{12}q_{10}+(D_{22}-\omega^2)q_{20}=0\end{cases}$$

Sistemul de ecuații (III.40) este compatibil dacă determinantul

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.41) $\begin{vmatrix} D_{11}-\omega^2 & D_{12} \\ D_{21} & D_{22}-\omega^2 \end{vmatrix}=0$ este egal cu zero.

Observăm că obținem o ecuație de gradul patru, sau una pătratică în $\lambda=\omega^2$. Deci putem scrie:

(III.42) $$\lambda^{(1)}=\omega^{2(1)} \text{ şi } \lambda^{(2)}=\omega^{2(2)}.$$

Sau încă:

(III.43) $$\omega^2=\frac{D_{11}+D_{22}}{2}\pm\sqrt{\frac{(D_{11}+D_{22})^2}{4}+(D_{12}D_{21}-D_{11}D_{22})}.$$

În lipsa interacțiunilor $(D_{12}=D_{21}=0)$ găsim:

(III.44) $$\omega^{(1)2}=D_{11};\ \omega^{(2)2}=D_{22} \qquad \omega^{(1)}=\sqrt{D_{11}};\ \omega^{(2)}=\sqrt{D_{22}}$$

Introducând soluțiile (III.44) în sistemul de ecuații (III.40) găsim relațiile dintre amplitudinile mișcărilor de vibrație, adică obținem informații despre forma acestor oscilații.

$$D_{21}q_{10}^{(1)}+(D_{22}-\omega^{(1)2})q_{20}^{(1)}=0;$$

(III.45) $$\frac{q_{10}^{(1)}}{q_{20}^{(1)}}=\frac{\omega^{(1)2}-D_{22}}{D_{21}}$$

(III.46) $$\frac{q_{10}^{(2)}}{q_{20}^{(2)}}=\frac{D_{12}}{\omega^{(2)2}-D_{11}}.$$

Găsind valorile oscilațiilor normale şi forma oscilațiilor problema este complet rezolvată.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Să revenim acum asupra coeficienților de interacțiune cinematici $A_{\lambda\mu}$ și a coeficienților de interacțiune dinamici $K_{\lambda\mu}$. Relațiile (III.38) definesc coeficienții $D_{\lambda\upsilon} \rightarrow$ care poartă denumirea de coeficienți de interacțiune totală.

Folosind condițiile: $\begin{cases} A_{11}M_{11} + A_{12}M_{21} = 1 \\ A_{11}M_{12} + A_{12}M_{22} = 0 \\ A_{21}M_{11} + A_{22}M_{21} = 0 \\ A_{21}M_{12} + A_{22}M_{22} = 1 \end{cases}$ și relațiile ce definesc pe M_{11}, M_{22} și M_{12}, găsim pentru coeficienții de interacțiune cinematică, în cazul moleculei triatomice considerate, valorile:

(III.47) $$A_{11} = \frac{M_A + M_B}{M_A M_B};\ A_{22} = \frac{M_B + M_C}{M_B M_C};\ A_{21} = A_{12} = -\frac{1}{M_B}.$$

Observăm că acești coeficienți reprezintă inversul maselor reduse A_{11} și A_{22} ale legăturilor A-B și B-C, iar coeficientul $A_{12} = A_{21}$ este egal cu inversul masei atomul B, comun pentru legăturile A-B și B-C.

Se constată că coeficienții A pot fi calculați dinainte pentru diversele combinații posibile de legături și unghiuri care au atomi comuni (în lipsa atomilor comuni acești coeficienți sunt nuli), fără să se analizeze expresia explicită a energiei cinetice.

Ținând cont de ecuațiile (III.38), relațiile dintre coeficienții de interacțiune cinematică și dinamică pot fi scrise sub forma generală:

(III.48) $$\underset{\lambda\mu}{D} = \sum_{\mu} A_{\lambda\mu} K_{\mu\upsilon},$$

unde însumarea se va face în raport cu al doilea indice al coeficientului A și cu primul indice al coeficientului K. Relațiile (III.48) exprimă legea de înmulțire a matricei coeficienților cinematici prin matricea coeficienților dinamici, adică avem:

BCU IAȘI CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

(III.49) $$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} K_{11} & K_{12} \\ K_{21} & K_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{vmatrix}.$$

Este important de reținut că, spre deosebire de coeficienții $A_{\lambda\mu}$ și $K_{\mu\upsilon}$, coeficienții $D_{\lambda\mu}$ nu sunt simetrici in privința indicilor.

(III.50) $$D_{\lambda\mu} \neq D_{\mu\lambda}.$$

Metoda descrisă pentru cazul moleculei triatomice liniare poate fi extinsă și pentru cazul moleculelor poliatomice, de exemplu, pentru o moleculă care posedă r grade de libertate de vibrație.

În coordonate naturale S_λ, ecuațiile diferențiale de mișcare se scriu sub forma:

(III.51) $$\ddot{S}_\lambda = -\sum_\upsilon D_{\lambda\upsilon} S_\upsilon \quad (\lambda,\upsilon = 1,2,...,r),$$

iar soluțiile lor sunt vibrații armonice de frecvență ω

(III.52) $$q_\lambda = q_{\lambda 0} \sin \omega t,$$

ceea ce conduce la un sistem de ecuații liniare omogene pentru amplitudinile vibrațiilor

(III.53) $$\sum_\upsilon \left(D_{\lambda\upsilon} - \delta_{\lambda\upsilon}\omega^2\right) q_{\upsilon 0} = 0 \quad (\lambda,\upsilon = 1,2,3,...,r)$$

unde $\delta_{\lambda\upsilon}$ este simbolul lui Kroneker. Condiția de compatibilitate a acestui sistem de ecuații rezidă în egalitatea cu zero a determinantului de rang r construit cu ajutorul coeficienților acestuia:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(III.54)
$$\begin{vmatrix} (D_{11}-\omega^2) & D_{12} & \dots & D_{1r} \\ D_{21} & (D_{22}-\omega^2) & \dots & D_{2r} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ D_{r1} & \dots & \dots & (D_{rr}-\omega^2) \end{vmatrix} = 0 .$$

Observăm că ecuația (III.54) reprezintă o ecuație de grad r în raport cu ω^2 și este denumită ecuație seculară. Rădăcinile acestei ecuații dau cele r frecvențe ale vibrațiilor normale

(III.55) $$\omega^{(1)2}, \omega^{(2)2}, \dots, \omega^{(r)2} .$$

Introducerea frecvențelor $\omega^{(i)2}$ în ecuațiile (III.53) permite găsirea valorilor corespunzătoare ale amplitudinilor

(III.56) $$q_{10}^{(1)}, q_{20}^{(2)}, q_{30}^{(3)}, \dots, q_{r0}^{(r)} .$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. IV
SPECTRE ELECTRONICE MOLECULARE

IV.1 Explicarea distribuţiilor de intensităţi în spectrele electronice cu ajutorul principiului Franck-Condon

Pentru calcularea energiilor diverselor stări în care se poate să se găsească un sistem atomic (prin sistem atomic înţelegem un sistem format din mai mulţi atomi) este necesar să se rezolve ecuaţia lui Schrödinger asociată sistemului. Ecuaţia se scrie în sistemul de coordonate cartezian legat de moleculă. Centrul sistemului de coordonate coincide cu centrul de masă al moleculei iar acesta este dat, într-o primă aproximaţie, de centrul de masă al nucleelor din structura moleculei. În spectroscopia electronică şi de vibraţie se alege, de obicei, un asemenea sistem de coordonate, încât să se poată neglija mişcarea de translaţie şi de rotaţie a moleculei. Acest fapt permite cercetarea spectrelor de vibraţie şi a celor electronice în condiţiile neglijării energiei de rotaţie a sistemului considerat şi deci şi a interacţiunilor mişcărilor electronice de vibraţie cu mişcarea de rotaţie.

Aproximaţia care se face este complet justificată pentru descrierea principalelor legităţi din spectrele electronice şi de vibraţie ale moleculelor poliatomice. De fapt apariţia structurii de rotaţie în spectrele electronice şi de vibraţie se observă doar la gaze şi la un număr restrâns de molecule (de tipul moleculelor diatomice sau triatomice).

În aceste condiţii, pentru o moleculă oarecare, ecuaţia lui Schrödinger se poate scrie sub forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial z_i^2}\right)-\frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha\frac{1}{m_\alpha}\left(\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial x_\alpha^2}+\right.$$

(IV.1)

$$\left.+\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial y_\alpha^2}+\frac{\partial^2\Psi_{ev}}{\partial z_\alpha^2}\right)+\left(\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{z_\alpha}{r_{i\alpha}}+\sum_{\substack{\alpha,\beta\\ \alpha>\beta}}\frac{z_\alpha z_\beta}{r_{\alpha\beta}}\right)\Psi_{ev}=E\Psi_{ev}.$$

în care: m_e este masa electronului; m_α - masa nucleului; Ψ_{ev} - funcţia de

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

undă a sistemului; $r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ este distanța dintre electronul i și electronul j din sistemul considerat; $r_{i\alpha}$ - distanța dintre electronul i și nucleul α; $r_{\alpha\beta}$ - distanța dintre nucleul de ordinul α și cel de ordinul β; z_α și z_β sunt sarcinile nucleelor, în care ca unitate de sarcină a fost luată sarcina electronului.

În ecuația (IV.1) primul termen corespunde energiei cinetice a electronilor. Sumarea se face după toți electronii din molecula considerată. Al doilea termen dă energia cinetică a nucleelor. Sumarea se face, de asemenea, după toate nucleele. Al treilea termen este constituit dintr-o componentă ce dă energia potențială care corespunde respingerii coulombiene dintre doi electroni (primul termen din paranteză), dintr-o altă componentă care dă energia potențială a atracției coulombiene dintre un electron și un nucleu (al doilea termen din paranteză) și dintr-o componentă care dă energia potențială a respingerii coulombiene dintre nuclee (al treilea termen din paranteză).

Deoarece ecuația (IV.1) este scrisă în aproximația coulombiană, înseamnă că au fost neglijate interacțiunile magnetice slabe.

Rezolvând ecuația (IV.1) se găsește doar distribuția spațială a funcției de undă totale. Nu se obține și partea funcției de undă care să descrie și existența spinului, deoarece în ecuația (IV.1) nu intră spinul electronului.

Rezolvarea exactă a ecuației (IV.1) pentru cazul moleculelor complexe nu este, deocamdată, posibilă. De aceea se fac unele aproximări. Întrucât $m_\alpha >> m_e$, se poate considera că funcția de undă Ψ_{ev} se va modifica neînsemnat odată cu modificarea coordonatelor nucleelor, în comparație cu variațiile pe care le suferă Ψ_{ev} atunci când se modifică coordonatele electronilor.

Neglijând termenul al doilea din ecuația (IV.1), admitem că nucleele nu se mișcă și ne situăm deci în așa numita aproximație adiabatică. În aceste condiții, problema se reduce la studiul mișcării electronilor în câmpul mai multor centre de sarcini fixe (nuclee). În consecință ecuația (IV.1) se poate scrie sub forma:

$$(IV.2)\quad -\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i\left(\frac{\partial^2\Psi_e}{\partial x_i^2}+\frac{\partial^2\Psi_e}{\partial y_i^2}+\frac{\partial^2\Psi_e}{\partial z_i^2}\right)+\left(\sum_{i,j}\frac{1}{r_{ij}}-\sum_{i,\alpha}\frac{z_\alpha}{r_{i\alpha}}\right)\Psi_e=E_e\Psi_e.$$

Natural această ecuație Ψ_e reprezintă funcția de undă care descrie numai mișcarea electronilor. Facem precizarea că, neglijând termenul al doilea din ecuația (IV.1), s-a neglijat doar mișcarea de translație și de rotație a nucleelor. Dar nucleele din molecula considerată pot ocupa poziții diferite în urma unor deformări ale moleculei, de pildă. Aceste modificări ale pozițiilor nucleelor față de sistemul de coordonate legat de moleculă pot fi descrise cu ajutorul așa numitelor coordonate normale sau generalizate (q_k). Amintim, cu acest prilej, că prin coordonate normale sau generalizate se înțeleg niște parametri independenți unul de altul, care determină univoc poziția sistemului, numărul lor fiind egal cu numărul gradelor de libertate ale sistemului considerat.

Evident, soluțiile ecuației (IV.2) vor depinde de valorile coordonatelor generalizate, adică:

$$E_e=E_e(q_k)\quad \text{și}\quad \Psi_e=\Psi_e(x_i,q_k).$$

Dacă coordonatele q_k se modifică în mod continuu, atunci valorile proprii E_e, vor fi distribuite pe o anumită suprafață (pentru o moleculă diatomică se obține doar o curbă). O asemenea suprafață poartă numele de suprafață potențială a moleculei poliatomice (sau curba energiei potențiale, în cazul moleculei diatomice). Menționăm că fiecare stare electronică a unei molecule poliatomice este caracterizată printr-o suprafață potențială. Suprafețele potențiale ale diferitelor stări electronice se deosebesc mult una de alta după formele pe care le pot avea. Dacă aceste suprafețe nu prezintă nici un minim, atunci stările electronice sunt instabile; dacă au însă cel puțin un minim, atunci ele sunt stabile.

Suprafețele potențiale și curbele de energie potențială exprimă interacțiunile dintre mișcările electronilor și cele ale nucleelor. Această afirmație se poate lămuri mai bine luând drept exemplu molecula diatomică. Se știe că între două particule oarecare (și între doi atomi, deci)

acționează două tipuri de forțe: forțe de atracție și forțe de respingere. Dependența energiei de interacțiune de distanța dintre nuclee este reprezentată schematic în fig. IV.1.

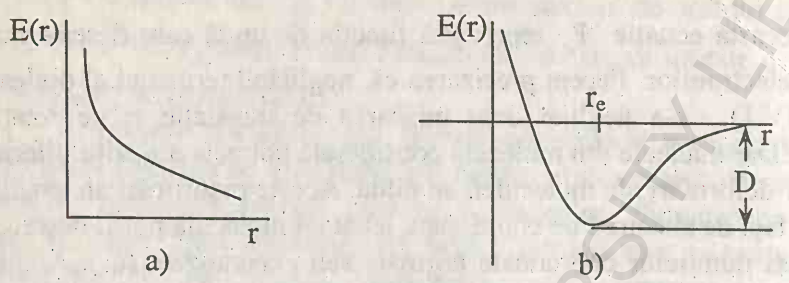


Fig. IV.1 Curba de energie potențială pentru o moleculă diatomică nestabilă (a) și curba de energie potențială pentru o moleculă diatomică stabilă (b)

Dacă în sistem predomină forțele de respingere, atunci nu se poate forma legătura chimică, iar interacțiunea celor doi atomi duce la un sistem nestabil. Dacă însă energia de interacțiune prezintă un minim (fig. IV.1b), atunci se poate vorbi de apariția unei legături chimice (sau cvasichimice) între cei doi atomi, deci se poate spune că s-a format un sistem mai mult sau mai puțin stabil. În fig. IV.1, E (r) reprezintă energia electronică totală. Pentru un sistem stabil mărimea D, din fig. IV.1b, constituie energia de disociere, iar r, este distanța internucleară de echilibru (în punctul de pe curbă, corespunzător intersecției acesteia cu axa internucleară , forțele de atracție și cele de respingere se află în echilibru).

Forțele care mențin atomii dintr-o moleculă într-o anumită dispunere sunt determinate de configurația electronică. Deci curbele de energie potențială pentru diferite stări electronice în care molecula poate să existe vor fi în general diferite una de alta.

Principiul Franck-Condon are la bază faptul că actul de absorbție a unei cuante de lumină durează cam 10^{-15}s, ceea ce corespunde cu perioada de vibrație a vectorului intensitate câmp electric a undei luminoase. Într-un interval de timp atât de scurt putem admite că nu se schimbă nici poziția și nici impulsurile nucleelor atomilor ce compun molecula. În acest fel, atât configurația nucleelor, cât și mișcarea lor relativă rămân neschimbate în urma actului de absorbție a luminii. Toate acestea au fost admise, deoarece

se ştie că perioada de vibraţie a nucleelor este de ordinul a 10^{-12}s. În consecinţă, pe durata actului de absorbţie a luminii de către moleculă, nucleul atomic se poate deplasa cu aproximativ 1/1000 din valoarea amplitudinii de vibraţie.

Pentru a explica unele legităţi din spectrele electronice şi de vibraţie cu ajutorul principiului Franck-Condon, vom face apel la curbele de energie potenţială, de care am vorbit mai sus.

După cum reiese din ecuaţia lui Schrödinger, scrisă pentru o moleculă poliatomică, dependenţa energiei potenţiale de configuraţia nucleelor poate fi reprezentată printr-o suprafaţă într-un spaţiu multidimensional. Totuşi, comportarea moleculelor poliatomice poate fi studiată calitativ şi cu ajutorul diagramelor în două dimensiuni ale dependenţei energiei potenţiale de o coordonată generalizată, de configuraţie, reprezentată pe axa absciselor.

Astfel în figura IV.2a este reprezentată energia potenţială a unei molecule diatomice în funcţie de distanţa internucleară în starea electronică fundamentală. În figurile IV.2b, IV.2c şi IV.2d, sunt date curbele de energie potenţială pentru starea electronică de bază (fundamentală) G şi pentru diferite stări electronice excitate, F. Aceste curbe vor facilita înţelegerea distribuţiei de intensităţi în spectrele de vibraţie şi electronice ale moleculelor studiate.

Liniile orizontale din figura IV.2a dau distribuţia sistemelor atomice în starea electronică fundamentală, care au energii de vibraţie diferite. De exemplu, să considerăm o vibraţie de amplitudine AB pe figura IV.2a. Energia totală, adică energia cinetică plus energia potenţială, este constantă, însă raporturile dintre energia potenţială şi cea cinetică se modifică în timpul vibraţiei. Astfel, în punctele A şi B energia cinetică este zero şi deci sistemele au doar energie potenţială. La distanţa internucleară de echilibru, r_e, energia cinetică a sistemelor considerate este maximă, iar energia potenţială minimă.

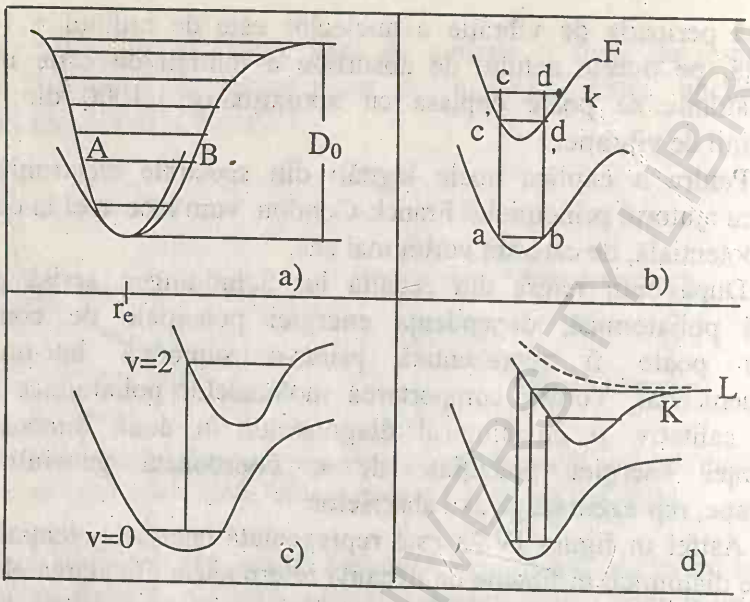


Fig. IV.2 Curbele de energie potențială: pentru o moleculă diatomică: oscilator armonic şi anarmonic(a); (b), (c) şi (d) –stări electronice fundamentale şi excitate.

Deci punctele de pe curba continuă reprezintă variația energiei potențiale cu distanța internucleară, în timp ce o linie orizontală – de exemplu – AB – reprezintă o stare de vibrație cu o energie totală constantă. Deoarece energia totală de vibrație este cuantificată, înseamnă că vor fi posibile numai stări cu valori discrete ale energiei de vibrație. Aceste stări sunt reprezentate prin linii orizontale din figura IV.2, şi corespund la diferite valori ale numărului cuantic de vibrație, v = 0,1,2,3, … .

Curba punctată din fig. IV.2a dă dependența energiei potențiale de distanța internucleară pentru un oscilator armonic, aşa cum rezultă din mecanica clasică. În realitate însă sistemele atomice se comportă ca nişte oscilatori anarmonici, iar curbele de energie potențiale capătă forma celor din fig. 2.

Dacă distanța internucleară devine prea mare, forțele de interacțiune care mențin, de pildă, cei doi atomi împreună, dispar, iar sistemele considerate se separă complet. Spunem în acest caz că molecula a

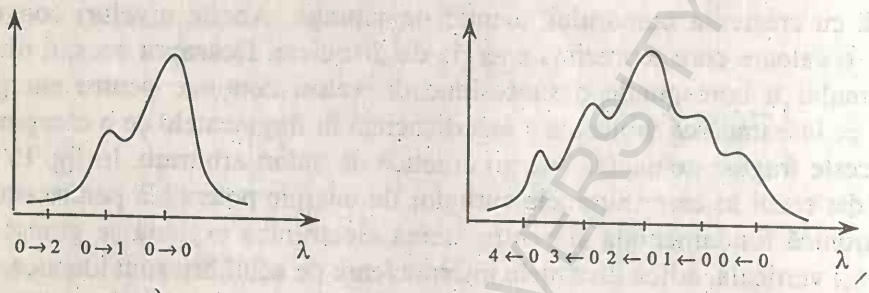
fost disociată, iar curba de energie potențială devine o linie orizontală. Distanța pe verticală, D_0, dintre nivelul de vibrație cu energia cea mai mică, ce corespunde lui $v = 0$, și porțiunea orizontală a curbei de energie potențială este proporțională cu energia de disociere a moleculei în starea electronică fundamentală.

O altă consecință a naturii anarmonice a forțelor interatomice dintr-o moleculă este aceea că nivelurile de vibrație devin din ce în ce mai dese odată cu creșterea numărului cuantic de vibrație. Aceste niveluri converg către o valoare care reprezintă energia de disociere. Deasupra acestui nivel, sistemului îi corespunde o succesiune de valori continue pentru energie, ceea ce înseamnă că molecula a fost disociată în fragmentele ce o compun și că aceste fragmente capătă energii cinetice de valori arbitrare. În fig. IV.2b este dat cazul în care minimele curbelor de energie potențială pentru starea electronică fundamentală și pentru starea electronică excitată se găsesc pe aceeași verticală, adică distanțele internucleare de echilibru sunt identice. La temperatura camerei, cele mai multe molecule se vor găsi în starea de vibrație cu energia cea mai joasă a stării electronice fundamentale. Dacă are loc o tranziție cu absorbție de energie, atunci, conform principiului Franck-Condon, cea mai probabilă va fi acea tranziție pentru care configurația și impulsurile nucleelor rămân neschimbate. Așa că, în starea electronică excitată, molecula se va găsi într-o stare de vibrație cu energia de vibrație minimă (nivelul cel mai de jos), deci cea mai intensă bandă de absorbție din spectrul de vibrație va fi banda $0 \leftarrow 0$.

Să analizăm probabilitatea ca, în urma actului de absorbție, molecula să sufere o tranziție din starea electronică de echilibru într-o stare de vibrație de energie înaltă, K, a unei stări electronice excitate (fig. IV.2b). Conform principiului lui Franck-Condon, molecula excitată va avea o configurație a nucleelor reprezentată schematic pe fig. IV.2b între punctele c și d. Acestor configurații le corespund totuși valori mari pentru energia cinetică date de distanțele verticale cc' și dd'. În starea electronică fundamentală, pentru aceleași configurații, în punctele a și b energia cinetică este zero, iar între aceste puncte ea este relativ mică. Tranzițiile pe nivelul K sunt deci puțin probabile, iar benzile de absorbție corespunzătoare vor fi de intensitate foarte mică. Acest ultim caz este ilustrat schematic în fig. IV.3a în care este dată forma curbei de absorbție pentru un ansamblu de

molecule în soluție.

Banda ce corespunde tranziției $0 \leftarrow 0$ apare în partea lungimilor de undă mari și este cea mai intensă. Banda $1 \leftarrow 0$ apare ca un umăr la lungimi de undă mai mici, iar benzile corespunzătoare tranzițiilor pe niveluri de vibrație mai înalte sunt de foarte mică intensitate. Spectrele de absorbție de acest tip prezintă coloranții polimetinici (polymethinedyes) în solvenți organici.



a) b)

Fig. IV.3 Distribuția de intensități în structura de vibrație a unui spectru electronic, dată de principiul Franck-Condon în următoarele cazuri: a) distanțele internucleare de echilibru în starea electronică fundamentală și în cea excitată practic coincid; b) distanța internucleară de echilibru în starea electronică excitată este mai mare decât în starea electronică fundamentală

În fig. IV.2c este reprezentat cazul în care, pentru starea electronică excitată, distanța internucleară de echilibru este mult mai mare decât în cazul curbei potențiale pentru starea electronică fundamentală. Conform principiului Franck-Condon, de această dată, cea mai probabilă tranziție va fi de pe nivelul de vibrație $v = 0$, al stării electronice fundamentale, pe nivelul $v = 2$, al stării electronice excitate. Structura de vibrație a spectrului electronic de absorbție, pentru o substanță oarecare în soluție, corespunzătoare cazului descris, este arătată în fig. IV.3b.

În fig. IV.2d este reprezentată situația în care distanța internucleară de echilibru, în starea electronică excitată, este mult mai mare decât în starea electronică fundamentală. În aceste condiții, dacă se aplică principiul Franck-Condon, se observă că tranzițiile de pe nivelul de vibrație $v = 0$, al stării electronice fundamentale, pe nivelul de vibrație K, al stării electronice excitate, dau naștere la structuri de vibrație discrete în spectrul electronic,

spre lungimi de undă mari, după care urmează un spectru continuu, corespunzător tranzițiilor de pe nivelul v = 0, pe nivelul de vibrație L, nivel căruia în corespunde o energie de vibrație mai mare decât energia de disociere a moleculei considerate, în stare excitată. Spectrul continuu corespunzător ultimelor tranziții (pe nivelul L) se va întinde spre lungimi de undă scurte.

Un spectru electronic de acest fel îl prezintă vaporii de iod (fig. IV.4).

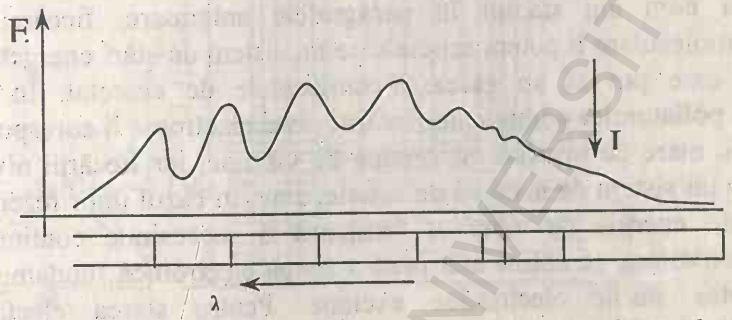


Fig.IV. 4 Reprezentarea schematică a spectrului electronic al vaporilor de iod (I_2)

Când este vorba despre molecule complexe, stările de vibrație pot avea energii de valori foarte apropiate şi, în aceste condiții, benzile de absorbție care se obțin pentru diferite tranziții de vibrație se suprapun şi formează o bandă largă, adică structura de vibrație a tranziției electronice respective dispare.

IV.2 Benzile electronice de absorbție şi emisie ale moleculelor complexe

În literatura de specialitate există în momentul de față un bogat material experimental privind benzile continui de absorbție şi de emisie ale moleculelor organice complicate, în primul rând ale celor aflate în stare condensată.

Instalațiile spectrofotometrice permit obținerea poziției benzilor continui în spectru, precum şi distribuția intensităților în aceste benzi. Întrucât aceste benzi sunt foarte largi şi asemănătoare pentru diferite clase

BCU BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

de substanțe, studierea numai a formei și a distribuției intensităților nu este suficientă pentru stabilirea structurii moleculelor sau a determinării interacțiunilor ce au loc în starea condensată, în particular în soluții. De aceea sunt necesare și studii legate de stabilirea caracteristicilor specifice fenomenului de fotoluminiscență.

Să discutăm deocamdată problema naturii benzilor continui de absorbție ale moleculelor complexe cât și legătura dintre benzile de absorbție și cele de emisie.

Așa cum am stabilit în paragrafele anterioare, fiecărei stări electronice moleculare îi putem asocia câte un sistem de stări energetice de vibrație în care pot să se găsească moleculele de cercetat. În cazul moleculelor poliatomice complicate fiecărui nivel electronic îi corespund un număr foarte mare de niveluri energetice de vibrație, iar fiecărui nivel de vibrație câte un sistem de niveluri de rotație, care, în cazul unor rezerve nu prea mici de energie de vibrație, formează o succesiune continuă. O asemenea succesiune se obține atât pentru starea electronică fundamentală, cât și pentru stările electronice excitate. Pentru starea electronică fundamentală și prima stare electronică excitată avem tabloul reprezentat schematic în fig. IV.5. Numărul maxim de molecule în starea electronică fundamentală se vor găsi pe un nivel de vibrație a cărei energie este E''_{vibr}, iar în starea electronică superioară E'_{vibr}.

Distribuția numărului nivelurilor de vibrație după energii o putem caracteriza prin numărul nivelurilor $dg(E_{vibr})$, raportat la unitatea de interval energetic.

Urmând acest raționament, pentru intervalele de energie dE''_{vibr} și dE'_{vibr}, numărul nivelurilor de energie este egal cu:

(IV.3)
$$dg'' = g''(E''_{vibr})dE''_{vibr}$$
$$dg' = g'(E''_{vibr})dE'_{vibr}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

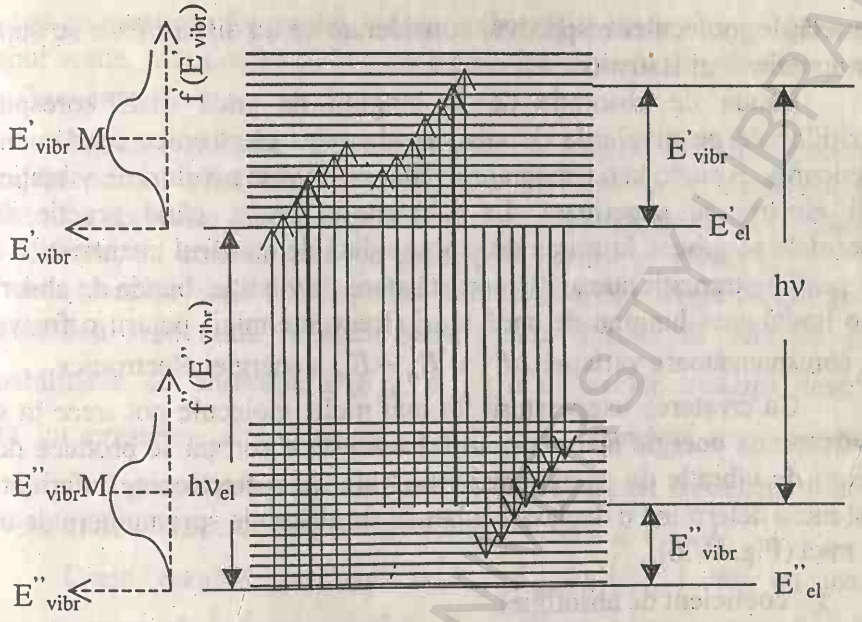


Fig. IV.5 Schemă de principiu privind apariţia benzilor de absorbţie şi emisie la molecule complexe

Observăm, deci, că dg'' şi dg' exprimă în fond gradele de degenerescenţă ale nivelurilor de vibraţie în intervalele de energie considerate.

Tranziţiile electronice moleculare de pe nivelul electronic fundamental pe cel excitat sunt însoţite de apariţia unei benzi largi de absorbţie, asemănătoare pentru un număr imens de molecule aflate atât în stare gazoasă, cât mai ales în stare condensată. Pentru un număr apreciabil de molecule, în afară de benzile largi de absorbţie se observă şi benzile largi de emisie, de regulă o singură bandă care corespunde tranziţiei de pe primul nivel electronic excitat pe cel fundamental, deci are loc un proces invers procesului de absorbţie. Dacă asupra unei astfel de substanţe trimitem o radiaţie optică excitatoare, atunci emisia de radiaţie se manifestă sub forma unor benzi de fluorescenţă. Legătura dintre banda de absorbţie de la lungimi de undă mari şi banda de emisie corespunzătoare este determinată de

proprietățile moleculei respective, considerate ca un sistem care se supune unor anumite legi statistice.

Banda de absorbție de la lungimi de undă mari corespunde tranzițiilor de pe nivelurile de vibrație ale stării electronice fundamentale (inferioare), excitate la o temperatură dată, pe diverse niveluri de vibrație ale stării electronice superioare. La temperaturi joase, când practic toate moleculele se găsesc în starea de vibrație dată de numărul cuantic $v = 0$ şi sunt posibile tranziții numai din această stare de vibrație, banda de absorbție are o limită spre lungimi de undă mari (frecvențe mici) pentru o frecvență υ_{el}, corespunzătoare variației $\Delta E_{el} = E'_{el} - E''_{el}$ a energiei electronice.

Cu creşterea temperaturii tot mai multe molecule pot trece în stări de vibrație de energie mai mare. În felul acesta absorbția se produce de pe niveluri de vibrație de energie mai înaltă ale stării electronice inferioare şi acest lucru determină o deplasare a benzii de absorbție spre numere de undă mai mici (Fig. IV.6).

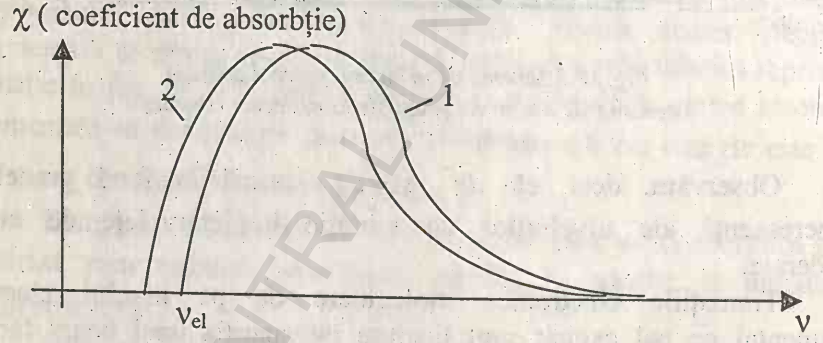


Fig. IV.6. Forma benzilor de absorbție în cazul moleculelor complexe: 1-la temperaturi joase; 2-la temperatura mediului ambiant

Aşa cum am arătat mai sus, porțiunea de curbă continuă situată la stânga valorii $\upsilon = \upsilon_{el}$ $(\upsilon < \upsilon_{el})$ ia naştere pe seama absorbției de pe nivelurile de vibrație excitate.

Porțiunea cea mai importantă a benzilor de absorbție, aşa cum se vede în fig. IV.6, corespunde frecvențelor $\upsilon > \upsilon_{el}$. Se observă, de asemenea,

BCU CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

că odată cu creşterea frecvenţei, valoarea absorbţiei creşte, atinge un maxim, iar apoi scade. Menţionăm că la temperaturi joase banda de absorbţie începe de la frecvenţa $\upsilon = \upsilon_{el}$.

Pentru explicarea formei conturului bandei de absorbţie trebuie să ţinem în primul rând cont de faptul că, în cazul unor configuraţii de echilibru a nucleelor pentru stările electronice fundamentală şi excitată nu prea diferite, în conformitate cu principiul Franck şi Condon, cele mai probabile tranziţii vor fi acelea pentru care rezerva de energie de vibraţie nu se modifică prea mult. În acest sens, pentru o stare de vibraţie E''_{vibr}, probabilitatea de absorbţie $B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right)$ a diverselor tranziţii descreşte odată cu creşterea diferenţei $\left|E'_{vibr} - E''_{vibr}\right|$, iar numărul unor asemenea tranziţii va fi proporţional cu ponderea statistică (gradul de degenerescenţă) a nivelului de vibraţie din starea electronică excitată $g'\left(E'_{vibr}\right)$.

Drept rezultat, produsul $B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) g'\left(E'_{vibr}\right)$ are un maxim pentru o anumită valoare pozitivă $E'_{vibr} - E''_{vibr}$, adică pentru frecvenţe $\upsilon > \upsilon_{el}$. În fig. IV.5, tranziţiile pentru care se obţine acest maxim sunt arătate intuitiv prin săgeţi groase.

Dependenţa de frecvenţă a probabilităţii de tranziţie de pe un nivel inferior E''_{vibr} pe niveluri superioare E'_{vibr}, în cazul raportării acestei probabilităţi la unitatea de interval a energiilor superioare este de forma:

$$B_E\left(E''_{vibr}, \upsilon\right) = B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) \cdot g'\left(E'_{vibr}\right) \tag{IV.4}$$

unde

$$h\upsilon = h\upsilon_{el} + E'_{vibr} - E''_{vibr}. \tag{IV.5}$$

Relaţia (IV.4) determină forma benzii de absorbţie, care ia naştere cu ocazia absorbţiei de pe nivelul de vibraţie cu energia E''_{vibr}.

Probabilitatea totală de absorbţie a fotonilor cu frecvenţa υ şi

dependența acesteia de frecvența υ se poate afla dacă cunoaștem pe B_E dat de relația (IV.4) și funcția de distribuție $f^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)$, a moleculelor după nivelurile de vibrație continue ale stării electronice fundamentale.

În cazul unei distribuții Boltzman a moleculelor pe diferite niveluri de energie, fracțiunea numărului de molecule care revin intervalului $dE^{"}_{vibr}$ este dată de relația:

(IV.6) $$df = f^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)\cdot dE^{"}_{vibr} = K^{"}g^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)e^{-\frac{E^{"}_{vibr}}{KT}}dE^{"}_{vibr}$$

în care funcția

(IV.7) $$f^{"} = K^{"}g^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)e^{-\frac{E^{"}_{vibr}}{KT}}$$

are un maxim pentru o anumită valoare $E^{"}_{vibr} = \left(E^{"}_{vibr}\right)_M$, arătată grafic în figura IV.5 în stânga. Pe figură, valorile $f^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)$ sunt luate pe orizontală.

Coeficientul de proporționalitate $K^{"}$ din ecuația (IV.3) se determină din condiția de normare a funcției ce determină numărul de molecule pentru un anumit interval energetic de vibrație, adică

(IV.8) $$\int df = \int f^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)dE^{"}_{vibr} = 1.$$

Probabilitatea de absorbție totală o vom obține prin însumarea tuturor probabilităților pentru fiecare interval energetic, adică

(IV.9) $$B(\upsilon) = \overline{B_E\left(E^{"}_{vibr},\upsilon\right)} = \int_0^{\infty} f^{"}\left(E^{"}_{vibr}\right)B_E\left(E^{"}_{vibr},\upsilon\right)dE^{"}_{vibr}.$$

În cazul în care moleculele unei substanțe sunt excitate cu o radiație optică, în urma absorbției unei cuante de energie, moleculele trec din stările electronice inferioare într-o stare electronică superioară, respectiv pe diferite stări de vibrație ale acesteia. În acest fel sunt posibile tranziții

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

radiative de pe aceste stări de vibrație excitate, pe niveluri de vibrație ale stării electronice inferioare, luând naştere benzile electronice de emisie.

Probabilitatea de tranziție însoțită de emisie de radiație o notăm cu $A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right)$, iar numărul nivelurilor de vibrație raportat la unitatea de interval energetic prin $g''\left(E''_{vibr}\right)$.De altfel, $g''\left(E''_{vibr}\right)$ se mai numeşte şi pondere statistică sau gradul de degenerescență.

În condițiile în care moleculele din starea electronică excitată se află toate pe nivelul de vibrație $E'_{vibr} = 0$, adică pentru numărul cuantic $v = o$, limita benzii de emisie dinspre lungimi de undă scurte (frecvențe mari) va fi situată în dreptul frecvenței υ_{el} (Fig.IV.7), curba punctată).

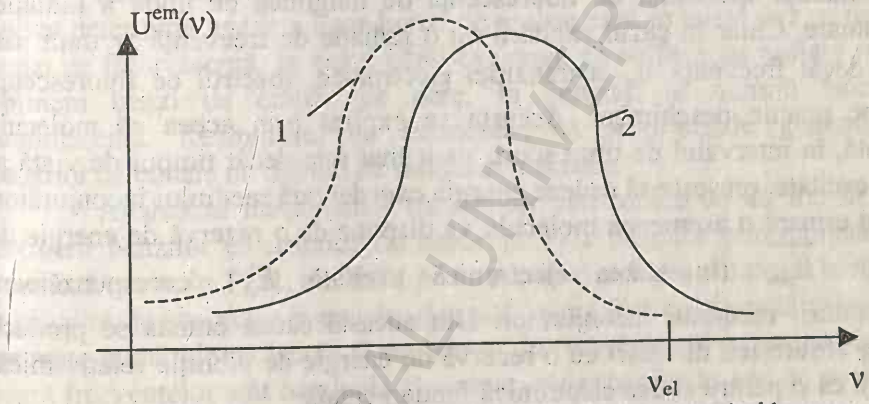


Fig. IV.7. Forma unei benzi de emisie; 1-banda de emisie când în starea electronică superioară $E'_{vibr} = 0$ *(temperaturi joase); 2-banda de emisie când* $E'_{vibr} \neq 0$

Cele mai probabile tranziții sunt acelea pentru care produsul $A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) \cdot \left(g'' E''_{vibr}\right)$ devine maxim.

În mod corespunzător, în cazul benzilor de emisie, probabilitatea de emisie, raportată la unitatea de interval energetic a nivelurilor inferioare, poate fi scrisă, analog cu probabilitatea de absorbție, sub forma:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.10) $$A_E\left(E'_{vibr}, \upsilon\right) = A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) \cdot g''\left(E''_{vibr}\right),$$

unde υ se exprimă tot cu ajutorul formulei (IV.6) ca în cazul absorbției.

Întrucât pentru un E'_{vibr} dat, probabilitatea $A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right)$ descreşte în general, odată cu creşterea lui $\left|E''_{vibr} - E'_{vibr}\right|$, iar $\left(g'' E''_{vibr}\right)$ creşte odată cu creşterea lui E''_{vibr}, maximul probabilității se obține pentru o anumită valoare pozitivă $E''_{vibr} - E'_{vibr}$, adică pentru frecvențe $\upsilon < \upsilon_{el}$.

Caracteristica importantă a fluorescenței moleculelor complexe, care se manifestă deosebit de pregnant în fluorescența soluțiilor lor, este independența spectrului de fluorescență de lungimea de undă a radiației excitatoare. Chiar în cazul excitării cu o radiație de frecvență υ mult mai mare decât frecvența υ_{el} a tranziției electronice, spectrul de fluorescență rămâne practic neschimbat. Aceasta se explică prin aceea că molecula excitată, în intervalul de timp scurt, mult mai mic decât timpul de viață al stării excitate, reuşeşte să cedeze energia excedentară mediului înconjurător, şi prin urmare o asemenea moleculă va dispune de o rezervă de energie de vibrație $\overline{E'_{vibr}}$ (în starea electronică excitată E'_{el}), corespunzătoare temperaturii mediului înconjurător. Din această cauză emisia se produce analog absorbției, din stări cu o rezervă de energie de vibrație relativ mică, aceeaşi ca şi pentru starea electronică fundamentală.

Curba de emisie ce se obține în cea mai mare parte corespunde frecvențelor $\upsilon < \upsilon_{el}$, iar în cazul unor temperaturi suficient de joase banda de emisie se situează în întregime la frecvențe $\upsilon < \upsilon_{el}$, cu o limită la $\upsilon = \upsilon_{el}$ (Fig.IV.7, curba 1).

Distribuția moleculelor pe diferite niveluri de vibrație în starea electronică excitată, după stabilirea echilibrului termic, va fi dată de legea lui Boltzman, care în cazul de față poate fi scrisă sub forma:

(IV.11) $$f'\left(E'_{vibr}\right) = K' g'\left(E'_{vibr}\right) \cdot e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}}.$$

BCU IAŞI

Probabilitatea totală de emisie se obține prin modificarea relației (IV.6) și poate fi scrisă sub forma:

$$A(\upsilon) = \overline{A_E\left(E'_{vibr}, \upsilon\right)} = \int_0^{\infty} f'\left(E'_{vibr}\right) A_E\left(E'_{vibr}, \upsilon\right) dE'_{vibr} =$$

(IV.12)

$$= K' \int_0^{\infty} g'\left(E'_{vibr}\right) e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}} \cdot A_E\left(E'_{vibr}, \upsilon\right) dE'_{vibr}.$$

Facem încă o dată sublinierea că excitarea moleculelor cu radiații optice determină apariția unor benzi de emisie care în acest caz se numesc benzi de fluorescență. În cazul când excitarea nu se face cu radiații optice, obținem benzi de emisie pe care, în general, le numim benzi de luminiscență. Reamintim, de asemenea, că proprietățile generale ale benzilor de emisie nu depind de modul de excitare.

Analizând mecanismul tranzițiilor electronice ce au loc în cazul obținerii benzilor electronice de absorbție și a benzilor corespondente de emisie, Levșin, în 1931, a stabilit pe cale empirică legea simetriei în oglindă a benzilor de absorbție și emisie. Această lege a fost confirmată calitativ de un mare număr de molecule fluorescente. În conformitate cu această lege, în scara frecvențelor atât banda de absorbție, cât și banda de emisie au aceeași formă și sunt situate simetric în raport cu frecvența υ_{el}, situată la jumătatea distanței dintre maximele celor două benzi (Fig. IV.8)

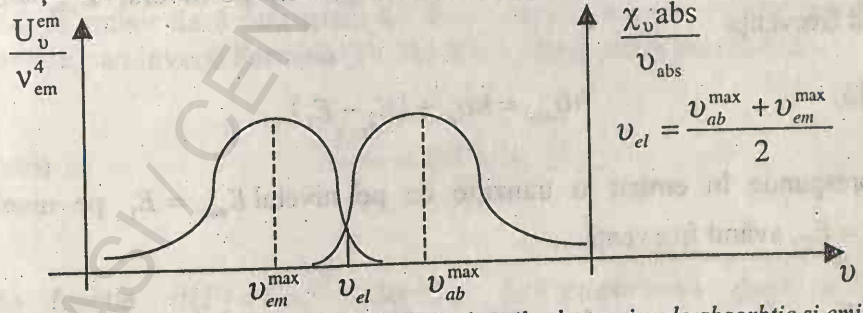


Fig. IV.8 Legea simetriei în oglindă pentru benzile electronice de absorbție și emisie moleculare

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Legea simetriei în oglindă poate fi explicată dacă facem ipoteza că proprietățile succesiunii nivelurilor de vibrație pentru diverse stări electronice sunt aceleaşi (Fig. IV.9).

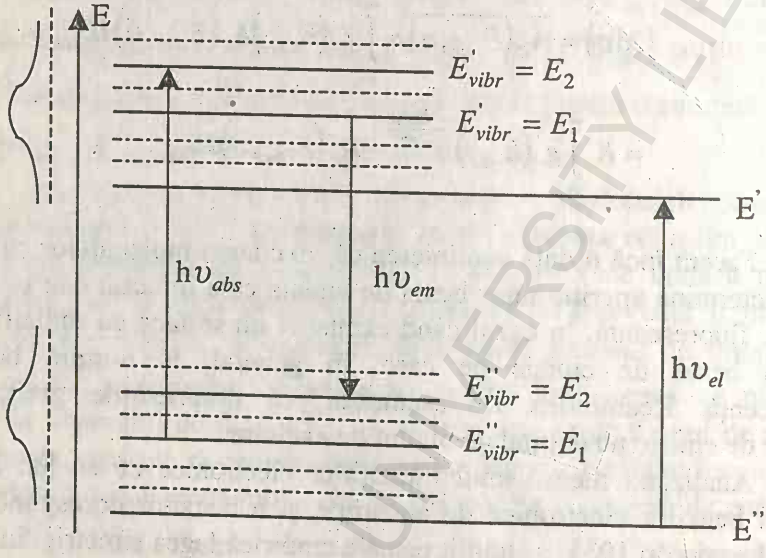


Fig. IV.9 Schema tranziţiilor pentru două succesiuni identice de niveluri de vibraţie

Analizând schema nivelurilor energetice din fig. IV.9, observăm că unei tranziţii de absorbţie de pe nivelul $E''_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E'_{vibr} = E_2$, având frecvenţa

(IV.13) $$h\upsilon_{abs} = h\upsilon_{el} + (E_2 - E_1),$$

îi corespunde în emisie o tranziţie de pe nivelul $E'_{vibr} = E_1$ pe nivelul $E''_{vibr} = E_2$, având frecvenţa:

(IV.14) $$h\upsilon_{em} = h\upsilon_{el} + (E_1 - E_2).$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Frecvențele acestor tranziții sunt situate în spectru simetric în raport cu frecvența tranziției electronice pure υ_{el}.

Totuși, există și numeroase cazuri când legea simetriei în oglindă nu se respectă, înregistrându-se abateri considerabile. Aceste abateri sunt explicabile deoarece ipoteza privind echivalența proprietăților stărilor de vibrație ale nivelurilor ce se combină nu trebuie să fie în mod obligatoriu valabilă pentru toate moleculele complexe.

Până acum am comparat formele contururilor benzilor de absorbție și emisie și am stabilit legătura între ele. În plus, s-a constatat că între procesele de absorbție și emisie, pentru fiecare frecvență dată, există o relație ce are un caracter universal. Această legitate a fost stabilită pentru prima dată de Stepanov și exprimă raportul dintre puterea de emisie U_υ^{em} și coeficientul de absorbție χ_υ, dat de formula:

$$\frac{U_\upsilon^{em}}{\chi_\upsilon} = c\upsilon^3 e^{\frac{h(\upsilon_{el}-\upsilon)}{KT}}, \qquad \text{(IV.15)}$$

unde c este o constantă ce depinde de condițiile de excitare ale spectrului de emisie. Se observă că, odată cu creșterea frecvenței υ, raportul dintre puterea de emisie și coeficientul de absorbție descrește brusc în apropierea valorii $\upsilon = \upsilon_{el}$, fapt care duce la o variație rapidă a coordonatelor U_υ^{em} și χ_υ (Fig. IV.8). Relația (IV.15) permite calcularea, de exemplu, a conturului benzii de emisie dacă cunoaștem din datele experimentale conturul benzii de absorbție, sau invers. Formula (IV.15) mai poate fi scrisă sub forma:

$$\frac{U_\upsilon^{em}}{\chi_\upsilon} = d(T)\upsilon^3 e^{-\frac{h\upsilon}{KT}}, \qquad \text{(IV.16)}$$

unde funcția $d(T) = Ce^{\frac{h\upsilon_{el}}{KT}}$ depinde de temperatură după o lege exponențială, însă nu depinde de frecvență. Formula (IV.16) scoate în evidență mai bine caracterul universal al relației dintre spectrele de emisie și

absorbție.

Facem şi sublinierea că relațiile (IV.15) sau (IV.16) sunt valabile atunci când moleculele aflate în stări electronice excitate se găsesc în echilibru termic cu mediul înconjurător. De asemenea, la deducerea relației (IV.15) nu s-au făcut nici un fel de ipoteze referitor la proprietățile nivelurilor de vibrație ale stărilor electronice fundamentale şi excitate.

În cele ce urmează vom prezenta deducerea relației (IV.15).

Puterea de absorbție a moleculelor aflate în starea electronică fundamentală şi pe nivelul de vibrație E''_{vibr} o putem scrie ca fiind egală cu:

(IV.17) $$U_{\upsilon}^{(abs)} = n'' f''\left(E''_{vibr}\right) h\upsilon B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) g'\left(E'_{vibr}\right) \rho(\upsilon),$$

unde n'' - este numărul moleculelor aflate în starea electronică fundamentală; $f''\left(E''_{vibr}\right)$- ne dă distribuția moleculelor pe nivelurile de vibrație a stării electronice fundamentale conform legii lui Boltzmann; $\rho(\upsilon)$- este densitatea de radiație de volum a radiației incidente pe probă.

Puterea de emisie spontană a moleculelor aflate în starea electronică excitată şi pe nivelul de vibrație E'_{vibr} al acesteia este egală cu:

(IV.18) $$U_{\upsilon}^{(em)} = n' f'\left(E'_{vibr}\right) h\upsilon B\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) g''\left(E''_{vibr}\right)$$

unde n' - este numărul de molecule aflate în starea electronică excitată; $f'\left(E'_{vibr}\right)$- ne dă distribuția moleculelor din starea electronică excitată pe nivelurile de vibrație ale acesteia.

Definim, de asemenea, mărimea numită puterea de absorbție de volum ca fiind egală cu raportul dintre puterea de absorbție şi densitatea de radiație:

(IV.19) $$a_{\upsilon} = \frac{U_{\upsilon}^{(abs)}}{\rho(\upsilon)}.$$

În aceste condiții raportul dintre puterea de emisie şi puterea de absorbție de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

volum va fi egal cu:

(IV.20) $$\frac{U_\upsilon^{em}}{a_\upsilon} = \frac{n' f'\left(E'_{vibr}\right) A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right) g''\left(E''_{vibr}\right)}{n'' f''\left(E''_{vibr}\right) B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right) g'\left(E'_{vibr}\right)}$$

În Cap. I, am stabilit deja relația fundamentală între probabilitățile de tranziție pentru emisie spontană și pentru absorbție de forma:

$$A_{ki} = \frac{g_i}{g_k} \frac{8\pi h \upsilon_{ik}^3}{c^3} B_{ik}$$

Dacă stărilor nedegenerate de energii E'_{vibr} și E''_{vibr} le corespund indicii i și respectiv k, în cazul moleculelor complexe putem scrie relația:

(IV.21) $$\frac{A\left(E'_{vibr}, E''_{vibr}\right)}{B\left(E''_{vibr}, E'_{vibr}\right)} = \frac{8\pi h \upsilon^3}{c^3}.$$

Luând în considerare și relațiile (IV.7) și (IV.11), expresia (IV.20) devine:

(IV.22) $$\frac{U_\upsilon^{(em)}}{a_\upsilon} = \frac{n' K' e^{-\frac{E'_{vibbr}}{KT}}}{n'' K'' e^{-\frac{E''_{vibbr}}{KT}}} \frac{8\pi h \upsilon^3}{c^3}.$$

Întrucât procesul de absorbție al unei cuante de energie $h\upsilon$ satisface egalitatea

(IV.23) $$E''_{vibr} + h\upsilon = h\upsilon_{el} + E'_{vibr},$$

iar

$$h\upsilon = h\upsilon_{el} + \left(E'_{vibr} - E''_{vibr}\right),$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

raportul $\frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{KT}}}$ devine egal cu:

(IV.24) $$\frac{e^{-\frac{E'_{vibr}}{KT}}}{e^{-\frac{E''_{vibr}}{KT}}} = e^{-\frac{\left(E'_{vibr}-E''_{vibr}\right)}{KT}} = e^{\frac{h(\upsilon_{el}-\upsilon)}{KT}}.$$

Folosind legile absorbției se poate demonstra (v. Eliaşevici p. 159) că produsul dintre viteza luminii şi coeficientul de absorbție χ este egal tocmai cu puterea de absorbție de volum:

(IV.25) $$a_\upsilon = \chi c.$$

Folosind relațiile (IV.20) şi (IV.21), expresia (IV.16) devine:

(IV.26) $$\frac{U_\upsilon^{(em)}}{\chi_\upsilon} = \frac{n'K'}{n''K''}\frac{8\pi h\upsilon^3}{c^2}e^{\frac{h(\upsilon_{el}-\upsilon)}{KT}}.$$

Notând $\frac{n'K'}{n''K''}\frac{8\pi h}{c^2} = c$ obținem:

$\frac{U_\upsilon^{em}}{\chi_\upsilon} = c\upsilon^3 e^{\frac{h(\upsilon_{el}-\upsilon)}{KT}}$, adică am obținut relația (IV.15) care trebuia demonstrată.

Relația universală (IV.15) se foloseşte mai des sub formă logaritmică, dată de expresia:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.27) $$F(\upsilon)=\ln\frac{U_{\upsilon}^{em}/\upsilon^4}{\chi_{\upsilon}/\upsilon}=const-\frac{h\upsilon}{KT}.$$

Dacă benzile de absorbție și emisie le reprezentăm în coordonatele din figura IV.4, atunci construind graficul funcției (IV.27) putem să determinăm temperatura moleculelor în stare excitată. Numeroasele verificări experimentale ale relației (IV.27) au arătat că în medii condensate în multe cazuri se îndeplinește condiția:

(IV.28) $$T^*_{calculata}=T_{mediului}.$$

Precizăm că T^* calculată o aflăm din panta dreptelor $F(\upsilon)$. Condiția (IV.28) este îndeplinită în cazul moleculelor care posedă același moment de dipol în stările electronice fundamentală și excitată, cât și pentru compuși cu momente de dipol diferite în cele două stări electronice, dar solvite în solvenți nepolari.

Condiția (IV.28) nu se îndeplinește nici în cazul când spectrele se obțin la temperaturi joase sau în soluții vâscoase.

Luarea în considerație a influenței interacțiunilor intermoleculare ce se manifestă în soluții lichide permite ca relația (IV.29) să fie adevărată și în cazul moleculelor solvite în solvenți polari.

Relația universală (IV.15), cu luarea în considerare a influenței solventului, o scriem sub forma:

(IV.29) $$\frac{U^{em}_{\upsilon-\Delta\upsilon_{el}}}{\chi_{\upsilon}}=d(T)\frac{(\upsilon-\Delta\upsilon_{el})^4}{\upsilon}e^{-\frac{h\upsilon}{KT}},$$

unde $\Delta\upsilon_{el}=\upsilon_{el}^{abs}-\upsilon_{el}^{emisie}$. La deducerea relației (IV.29) s-a presupus că conturul benzii de luminiscență nu depinde de $\Delta\upsilon_{el}$. Această condiție este îndeplinită de obicei pentru moleculele complexe aflate la temperatura mediului ambiant.

IV.3 Legături atomice în molecule. Hibridizarea

La legătura chimică ce se realizează între doi atomi de hidrogen, ce duce la formarea moleculei de hidrogen, participă doi orbitali atomici de tip s. O astfel de legătură s-s se numeşte legătură σ.

Când însă la formarea legăturilor interatomice contribuie electroni s şi electroni p (orbitali s şi orbitali p), se pune problema naturii legăturilor care pot rezulta. La electronii de tip p, pe lângă numărul cuantic principal n, trebuie să luăm în considerare numărul cuantic orbital l şi numărul cuantic m, care pentru $l=1$, poate lua valorile: $m=0,\pm1$.

Funcţia de undă pentru un electron ce se mişcă într-un câmp de forţe centrale se poate scrie ca produsul dintre o funcţie de undă $R(r)$, radială, şi o funcţie de undă $Y_{lm}(\theta,\varphi)$, unghiulară, adică:

(IV.30) $$\Psi = R(r)Y_{l,m}(\theta,\varphi).$$

Distribuţiile densităţilor de probabilitate date de pătratul funcţiilor de undă radială şi unghiulară pentru electronii s şi p sunt cunoscute.

Pe de altă parte s-a văzut că în multe cazuri starea electronului de valenţă (adică a celui ce poate participa la realizarea unor legături) din atomul izolat nu corespunde cu starea electronului de valenţă a atomului legat în moleculă. Această diferenţă constă în faptul că ambelor stări menţionate le corespund configuraţii electronice diferite. Atomul de carbon, de exemplu, are în starea energetică fundamentală configuraţia electronică $(1s^2 2s^2 2p^2)$, dar poate să treacă într-o stare energetică excitată cu o configuraţie electronică $(1s^2 2s 2p^3)$ propusă de Slater. În acest caz atomul de carbon are patru electroni necuplaţi, un electron s şi trei p. Conform acestei scheme, în molecula de metan (CH_4) o legătură se realizează prin doi electroni s, iar celelalte trei, prin câte un electron s şi unul p. Trebuie să ne aşteptăm şi la faptul că energia de legătură a legăturii s-s este diferită de energia legăturii s-p. Determinările experimentale privind energia legăturilor din molecula de metan arată că toate cele 4 legături C-H au aceeaşi energie (sunt echivalente). În legătură cu acest lucru, teoria

cuantică a legăturii chimice permite să se dea următoarea interpretare. În starea energetică a atomului, stare ce se realizează cu ajutorul electronilor de valență, ce corespunde stării electronice excitate sp, electronii de valență nu se află în starea s sau p, ci într-o stare numită stare hibridă. Hibridizarea constă în faptul că, în momentul formării moleculelor, atomul de carbon excitat își "reorganizează" cei patru orbitali de valență, unul s și trei p, astfel încât se obțin patru orbitali "hibrizi" care au energie egală, fiecare din ei reprezentând un amestec al stărilor electronice s și p. Numărul orbitalilor hibrizi este totdeauna egal cu cel inițial.

Înainte de a trece la distribuțiile densităților de probabilitate date de pătratul funcțiilor de undă asociate fiecărui electron, să precizăm că în ecuația (IV.30) funcția de undă radială $R(r)$ depinde de forma curbei de energie potențială $E_p(r)$, energie ce este determinată de forța ce acționează asupra electronului.

În ceea ce privește funcția de undă unghiulară $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$, datorită simetriei sferice în cazul câmpului de forțe centrale, această funcție de undă este independentă de forma curbei de energie potențială $E_p(r)$. Altfel spus, funcția unghiulară $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ este aceeași pentru toate cazurile unde mișcarea sarcinilor se face sub acțiunea unor forțe centrale.

Funcțiile unghiulare $Y_{l,m}(\theta,\varphi)$ ce corespund pătratului momentului cinetic L^2 și proiecției pătratului momentului cinetic pe axa z L_z^2 sunt date în tabelul următor:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV.1 Funcțiile unghiulare pentru L^2 și L_z^2

l	$\lvert m_l \rvert$	Funcția unghiulară
0	0	$s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \cdot 1$
1	0	$p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta$
	1	$p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin\theta \cos\varphi$
		$p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \sin\theta \sin\varphi$

Se observă că pentru starea s funcția de undă nu depinde de funcția unghiulară. De asemenea, se observă că funcțiile radiale sunt aceleași atunci când $l = 0$ și 1 și aceste funcții radiale sunt egale cu $\frac{1}{\sqrt{4\pi}}$. Pentru $l = 1$ (sau stările p) sunt trei funcții unghiulare, reprezentând cele trei orientări posibile ale momentului cinetic, sau cele trei valori ale lui $m_l = 0, \pm 1$.

În figura IV.10 sunt date diagramele pentru p_x, p_y și p_z. Rezultatele prezentate în diagrame se datorează mișcării preferențiale a electronului de-a lungul fiecărei axe de coordonate, iar rezultatul obținut este foarte important pentru descrierea legăturilor chimice.

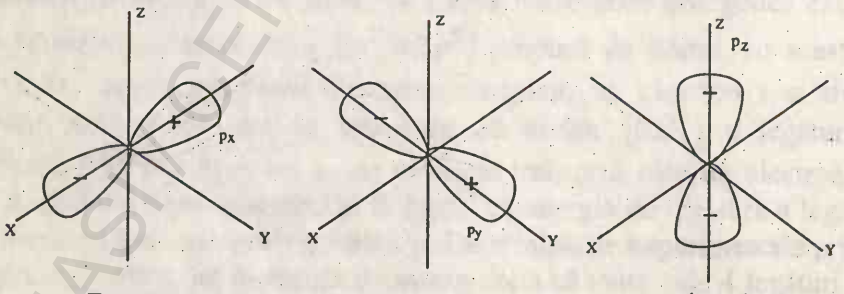


Fig. IV.10 Funcțiile de undă unghiulare pentru stările p $(l = 1)$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În cazul în care se renunță la factorul constant (factor dat de funcția radială), funcțiile de undă unghiulare pentru atomul de carbon devin egale cu:

$$
\begin{aligned}
Y_{2s} &= 1 \\
Y_{2p_x} &= \sqrt{3}\sin\theta\cos\varphi \\
Y_{2p_y} &= \sqrt{3}\sin\theta\sin\varphi \\
Y_{2p_z} &= \sqrt{3}\cos\theta\,.
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.31)}
$$

Pentru a găsi funcțiile de undă de valență cele mai potrivite în cazul general, cel mai convenabil este să alegem combinații liniare ale funcțiilor de undă date de (IV.31). Astfel putem scrie următoarele 4 combinații liniare posibile:

$$
\begin{aligned}
Y_1 &= a_1Y_{2s} + b_1Y_{2p_x} + c_1Y_{2p_y} + d_1Y_{2p_z} \\
Y_2 &= a_2Y_{2s} + b_2Y_{2p_x} + c_2Y_{2p_y} + d_2Y_{2p_z} \\
Y_3 &= a_3Y_{2s} + b_3Y_{2p_x} + c_3Y_{2p_y} + d_3Y_{2p_z} \\
Y_4 &= a_4Y_{2s} + b_4Y_{2p_x} + c_4Y_{2p_y} + d_4Y_{2p_z}\,.
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.32)}
$$

Este necesar ca funcțiile de undă Y_1, Y_2, Y_3 și Y_4 să fie funcții ortogonale între ele și să mijlocească realizarea unor legături interatomice cât mai puternice.

Impunem condiția ca suma coeficienților ce intră în funcția de undă Y_1 să satisfacă condiția de normare:

$$a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 + d_1^2 = 1\,. \qquad \text{(IV.33)}$$

Această ecuație rezultă imediat din condiția: $\int Y_1.Y^*_1 d\tau = 1$. Pentru a ușura raționamentul să considerăm un cub în centrul căruia se află atomul carbon.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Laturile cubului le alegem paralele cu un sistem de coordonate x, y, z. Orientarea tetraedrică a hibrizilor sp^3 din atomul de carbon este sugerată în fig. IV.11.

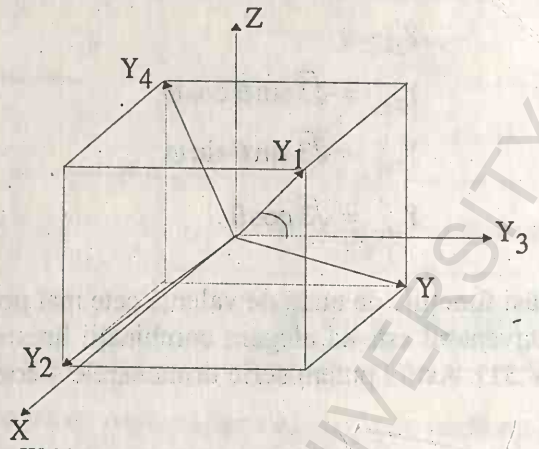


Fig. IV.11. Orientarea tetraedrică a orbitalilor hibrizi sp^3

Din fig. IV.11 se vede că orbitalul Y_1 este orientat de-a lungul diagonalei (1,1,1), orbitalul Y_2 de-a lungul diagonalei (1,-1,-1), iar Y_3 de-a lungul diagonalei (-1,1,-1) şi Y_4 de-a lungul diagonalei (-1,-1,1). Făcând această alegere, coeficienţii b_1, c_1 şi d_1 sunt egali între ei şi pozitivi. În aceste condiţii se poate scrie:

(IV.34) $$Y_1 = a_1 Y_{2s} + b_1 \left(Y_{2p_x} + Y_{2p_y} + Y_{2p_z} \right).$$

Ţinând cont de condiţia impusă (IV.33), se găseşte:

(IV.35) $$a_1^2 + 3b_1^2 = 1.$$

Într-un cub, pentru direcţia diagonalei (1,1,1), avem:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\sin\varphi = \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}};\ \sin\theta = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}};\ \cos\varphi = \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Ţinând cont de aceste valori, din ecuaţiile (IV.31) găsim că:

(IV.36) $$Y_{2p_x} = Y_{2p_y} = Y_{2p_z} = 1.$$

Anterior s-a stabilit că tăria unei legături atomice este direct proporţională cu valoarea integralelor de suprapunere de tip s. Funcţiile de undă fiind normate rezultă că tăria legăturii ce o formează orbitalul Y_1 este egală cu $a_1 + 3b_1$. Luând în considerare şi condiţia de normare (IV.35) obţinem pentru tăria legăturii:

$$\left(a_1 + \sqrt{3}\sqrt{1 - a_1^2} \right) = \text{const.}$$

Impunem condiţia ca această tărie să fie maximă:

$$\frac{d}{da_1}\left(a_1 + \sqrt{3}\sqrt{1-a_1^2}\right) = 0,$$

de unde se găseşte $a_1 = \frac{1}{2}$, iar din condiţia (IV.35) rezultă, de asemenea, $b_1 = \frac{1}{2}$.

Funcţia de undă Y_1 o vom scrie deci sub forma:

(IV.37) $$Y_1 = \frac{1}{2}\left(Y_{2s} + Y_{2p_x} + Y_{2p_y} + Y_{2p_z}\right),$$

iar valoarea maximă a acestui orbital de valenţă, conform cu (IV.36), va fi 2.

Făcând acelaşi raţionament şi pentru celelalte funcţii de undă Y_2,

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Y_3 şi Y_4 vom putea scrie:

$$Y_1 = \frac{1}{2}\left(Y_{2s} + Y_{2p_x} + Y_{2p_y} + Y_{2p_z}\right)$$

$$Y_2 = \frac{1}{2}\left(Y_{2s} + Y_{2p_x} - Y_{2p_y} - Y_{2p_z}\right)$$

(IV.38)

$$Y_1 = \frac{1}{2}\left(Y_{2s} - Y_{2p_x} + Y_{2p_y} - Y_{2p_z}\right)$$

$$Y_1 = \frac{1}{2}\left(Y_{2s} - Y_{2p_x} - Y_{2p_y} + Y_{2p_z}\right).$$

Toate aceste funcţii de undă sunt normate şi ortogonale între ele. Fiecare are valoarea 2, cea mai mare valoare care poate să rezulte din combinarea liniară a funcţiilor de undă pentru orbitalii 2s şi 2p. Cei patru orbitali de valenţă sunt deci echivalenţi şi diferă numai prin orientarea în spaţiu (v. fig. IV.12).

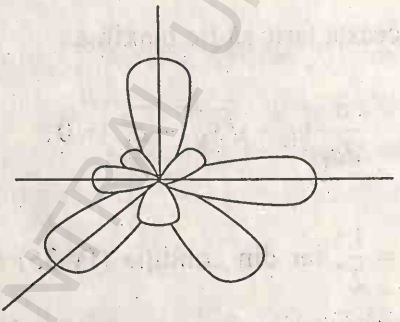


Fig. IV.12 Formarea a patru orbitali hibrizi sp^3 din trei orbitali p şi unul s

Acest aranjament a fost adoptat de stereochimie pentru explicarea dispunerii legăturilor chimice în molecula de metan (CH_4). Întrucât orbitalii Y_1, Y_2, Y_3 şi Y_4 sunt orientaţi spre vârfurile unui tetraedru, hibridizarea sp^3 se mai numeşte şi hibridizare tetraedrică sau tetragonală.

În cazul în care unele legături atomice se formează cu participarea unui orbital s şi a doi orbitali p (sp^2), hibridizarea care are loc se numeşte

BCU "LUCIAN BLAGA" CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

hibridizare trigonală.

În hibridizarea trigonală (sp^2), unul din orbitali, de exemplu orbitalul Y_{2p_z}, rămâne neschimbat, iar combinarea se face între orbitalii Y_{2s}, Y_{2p_x} şi Y_{2p_y}. În acest mod poate fi explicată legătura dublă carbon-carbon din molecula de etilenă. Se formează trei orbitali de legătură echivalenţi Y_1, Y_2, Y_3 care au valori maxime în planul X0Y şi fac între ei unghiuri de 120^0. În molecula de etilenă primii trei orbitali ai atomului de carbon formează 2 legături C-H şi o legătură simplă C-C. Al 4-lea orbital al atomului de carbon Y_{2p_z}, împreună cu corespondentul lui de la celălalt atom de carbon formează încă o legătură carbon-carbon. Primele trei sunt legături σ, iar a patra este numită legătură π.

Pentru ca legătura carbon-carbon să fie puternică, trebuie ca orbitalii Y_{2p_z} să prezinte o acoperire maximă. Această cerinţă este îndeplinită când configuraţia de echilibru a nucleelor este plană şi lipsită de posibilitatea de a se roti în jurul dublei legături.

IV.4 Calculul energiilor stărilor electronice cu ajutorul orbitalilor moleculari (MO)

Să calculăm, de pildă, energia stărilor electronice ale electronilor π din molecula de etilenă, care are formula chimică $H_2C=CH_2$. Se iau deci în discuţie orbitalii atomilor de hidrogen şi carbon. Atomul de hidrogen are orbitalul s, iar atomul de carbon orbitalii s şi p. Conform celor prezentate în paragraful anterior, în cazul când atomul de carbon este legat printr-o legătură dublă, orbitalii Y_{2s}, Y_{2p_x} şi Y_{2p_y} sunt dispuşi în acelaşi plan, iar axele lor de simetrie formează între ele unghiuri de 120^0. Aceşti orbitali participă la formarea legăturilor σ. Al patrulea orbital, Y_{2p_z}, este perpendicular pe planul determinat de primii trei. Suprapunerea orbitalilor Y_{2p_z} de la cei doi atomi de carbon duce la formarea legăturilor π (în cazul etilenei, a unei legături duble).

În cazul cel mai simplu, orbitalul molecular Ψ, al moleculei de

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

etilenă, poate fi reprezentat ca o combinație liniară între doi orbitali atomici, Y_{2p_z}, cărora le corespund funcțiile de undă φ_1 și φ_2. În acest caz avem:

(IV.39) $$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2,$$

iar ecuația lui Schrödingher se scrie sub forma:

(IV.40) $$H\Psi = E\Psi.$$

Înmulțind din stânga cu Ψ^* găsim pentru expresia energiei valoarea:

(IV.41) $$E = \frac{\int \Psi H \Psi d\tau}{\int \Psi^2 d\tau} = \frac{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) H (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2) d\tau}{\int (c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2)^2 d\tau} =$$
$$= \frac{\int (c_1^2\varphi_1 H\varphi_1 + c_1c_2\varphi_1 H\varphi_2 + c_2c_1\varphi_2 H\varphi_1 + c_2^2\varphi_2 H\varphi_2) d\tau}{\int (c_1^2\varphi_1^2 + 2c_1c_2\varphi_1\varphi_2 + c_2^2\varphi_2^2) d\tau}.$$

Și în acest caz operatorul H posedă astfel de proprietăți, încât este îndeplinită egalitatea:

(IV.42) $$\int \varphi_1 H\varphi_2 d\tau = \int \varphi_2 H\varphi_1 d\tau.$$

Pentru ușurarea calculului ce urmează se fac următoarele notații:

$$H_{11} = \int \varphi_1 H\varphi_1 d\tau;\ H_{12} = \int \varphi_1 H\varphi_2 d\tau;\ H_{21} = \int \varphi_2 H\varphi_1 d\tau;$$
$$H_{22} = \int \varphi_2 H\varphi_2 d\tau;\ S_{11} = \int \varphi_1^2 d\tau;\ S_{12} = \int \varphi_1\varphi_2 d\tau;\ S_{22} = \int \varphi_2^2 d\tau.$$

În acest caz expresia energiei devine:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.43) $$E = \frac{c_1^2 H_{11} + 2c_1 c_2 H_{12} + c_2^2 H_{22}}{c_1^2 S_{11} + 2c_1 c_2 S_{12} + c_2^2 S_{22}}.$$

Pentru a găsi valoarea minimă a expresiei E, este necesar să se utilizeze metoda variațională. Se face presupunerea că parametrii c_1 și c_2 sunt independenți unul de altul. În aceste condiții se pot găsi două expresii pentru energia minimă, făcând derivatele parțiale $\frac{\partial E}{\partial c_1}$, $\frac{\partial E}{\partial c_2}$ și egalându-le cu zero. În final se obține:

(IV.44) $$\begin{aligned} c_1(H_{11} - ES_{11}) + c_2(H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1(H_{21} - ES_{21}) + c_2(H_{22} - ES_{22}) &= 0. \end{aligned}$$

pentru determinarea valorilor energiei E trebuie scris determinantul:

(IV.45) $$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0.$$

Așadar, trebuie determinate valorile integralelor H și S. Integralele coulombiene de tipul $H_{ij} = \alpha_i$ reprezintă energia datorată interacțiunii coulombiene a electronului, care are funcția de undă φ_i și se mișcă în câmpul nucleului de ordin i. Se admite că celelalte nuclee au o influență mică asupra valorii integralei coulombiene.

Integrala de rezonanță de tipul $H_{ij} = \beta_{ij}$ este folosită în cazul de față impunând condiția ca atomii i și j să fie neapărat vecini. Cu ajutorul acestei integrale se poate calcula energia electronului care se mișcă în câmpul nucleelor i și j, energie care depinde de tipul atomilor și de caracterul și de lungimea legăturii internucleare ij.

În metoda orbitalilor moleculari, în aproximația Hückel, toate integralele β_{ij}, pentru care atomii i și j nu sunt vecini, sunt egale cu zero.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

De asemenea, integralele de suprapunere $S_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$. În cazul când $i = j$, integralele de suprapunere sunt egale cu unitatea. Ținând cont de aceste observații și de notațiile făcute, ecuația (IV.45) se poate scrie sub forma:

(IV.46) $$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta \\ \beta & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0.$$

În cazul etilenei sunt luați în considerare doi atomi identici de carbon, așa că $\alpha_1 = \alpha_2 = 2$. Prin urmare:

(IV.47) $$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0.$$

În continuare se poate face următorul artificiu de calcul: se împart toți termenii la β și se introduce notația $x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$. Se obține:

(IV.48) $$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0,\ x^2 - 1 = 0,\ x = \pm 1.$$

Pentru stările electronice ale moleculei de etilenă, stări determinate de electronii π, există două valori posibile pentru energia E, adică două niveluri energetice,

(IV.49) $$E_1 = \alpha + \beta, \quad E_2 = \alpha - \beta.$$

Să determinăm, în continuare, funcțiile de undă care corespund fiecărui nivel energetic. Folosind soluțiile (IV.49), să retranscriem mai întâi ecuațiile (IV.44) sub forma:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.50)
$$c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$
$$c_1\beta + c_2(\alpha - E) = 0.$$

Din prima ecuație a sistemului (IV.50) se obține $\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{\alpha - E}$ și luând în considerare prima soluție $E_1 = \alpha + \beta$, se găsește:

(IV.51)
$$\frac{c_1}{c_2} = -\frac{\beta}{-\beta} = 1.$$

În aceste condiții, pentru nivelul de energie $E_1 = \alpha + \beta$, funcția de undă a orbitalului molecular corespunzător este de forma:

(IV.52)
$$\Psi_1 = \varphi_1 + \varphi_2,$$

deoarece s-a luat $c_1 = c_2 = 1$. În continuare se verifică dacă această funcție de undă este normată sau nu. Se pornește de la integrala de suprapunere

(IV.53)
$$\int \Psi_1^2 d\tau = \int (\varphi_1 + \varphi_2)^2 d\tau = \int \varphi_1^2 d\tau + \int \varphi_2^2 d\tau + 2\int \varphi_1\varphi_2 d\tau.$$

Dacă se ține cont de ortogonalitatea orbitalilor φ_1 și φ_2, atunci $\int \varphi_1\varphi_2 d\tau = 0$; utilizând și condițiile de normare pentru funcțiile de undă unielectronice, $\int \varphi_1^2 d\tau = \int \varphi_2^2 d\tau = 1$, se obține:

(IV.54)
$$\int \Psi_1^2 d\tau = 2,$$

adică funcția de undă a orbitalului molecular, Ψ, nu este normată.

În cazul general, o serie de funcții de undă de forma $\Psi = \sum c_i\varphi_i$ se

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

pot norma cu ajutorul factorului de normare $N = \frac{1}{\sqrt{\sum c_i^2}}$, care rezultă din condiția $\int \Psi^2 d\tau = 1$. În cazul moleculei de etilenă acest factor de normare devine:

$$N = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}} = \frac{1}{\sqrt{1^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Aşa că, pentru nivelul de energie $E_1 = \alpha + \beta$ există funcția de undă a orbitalului molecular de forma:

(IV.55) $$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 + \varphi_2).$$

În mod analog, pentru nivelul de energie $E_2 = \alpha - \beta$ se obține expresia:

(IV.56) $$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1 - \varphi_2).$$

În concordanță cu principiul lui Pauli, acelaşi nivel energetic poate fi ocupat de doi electroni, dar aceştia trebuie să aibă spinii de semn contrar. Întrucât fiecare din cei doi electroni are aceeaşi energie, $E_1 = \alpha + \beta$, înseamnă că starea electronică inferioară a sistemului de electroni π are energia egală cu $E_\pi = 2(\alpha + \beta)$.

Orbitalul cu energia $E_2 = \alpha - \beta$ nu este completat. Schema nivelurilor energetice ale electronilor π ai moleculei de etilenă poate fi deci reprezentată sub forma din fig. IV.13

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITY LIBRARY

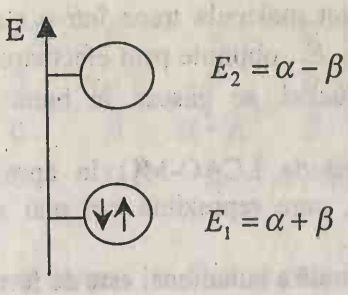


Fig. IV.13 Schema nivelurilor energetice ale electronilor π din molecula de etilenă

Densitatea de probabilitate a funcției de undă φ a orbitalului $2p_z$ prezintă un nod (valoare minimă) într-un plan perpendicular pe axa orbitalului, plan determinat de axele orbitalilor $2p_x$ și $2p_y$. Acest plan conține nucleele. Funcția de undă asociată orbitalului $2p_z$ își modifică semnul la operația de simetrie de oglindire în planul determinat de axele orbitalilor 2s, $2p_x$ și $2p_y$, axe dispuse la 120^0. Distribuția semnelor funcției φ în molecula de etilenă, pentru nivelurile de energie E_1 și E_2, este dată în fig. IV.14.

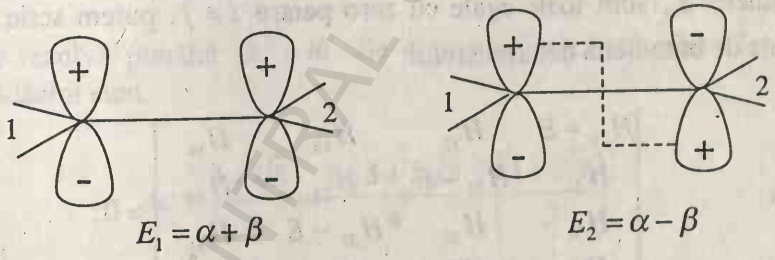


Fig. IV.14 Semnele funcțiilor de undă ale orbitalilor atomici în molecula de etilenă

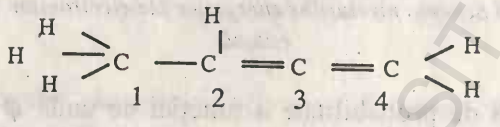
Orbitalul cu energia E_1 este un orbital de legătură, iar orbitalul cu energia E_2 este un orbital de nelegătură, difuz. Pentru ca electronul să treacă de pe primul orbital pe al doilea, deci din starea de energie mai mică în starea de energie mai mare, trebuie consumată o anumită cantitate de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

energie, iar drept rezultat molecula trece într-o stare electronică excitată. Valorile energiilor E_1 şi E_2, obţinute prin efectuarea calculelor cu ajutorul MO în aproximaţia Hückel, se găsesc în bună concordanţă cu datele experimentale.

Să aplicăm metoda LCAO-MO în aproximaţia Hückel pentru molecula de butadienă, care reprezintă cel mai simplu sistem de două legături duble conjugate.

Formula structurală a butadienei este de forma:



Este deci posibilă suprapunerea a patru orbitali $2p_z$, care împreună formează norul electronilor π ai moleculei. Prin urmare funcţia de undă a orbitalului molecular, Ψ, poate fi luată sub forma:

(IV.57) $$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 .$$

Generalizând ecuaţia (IV.45) şi luând în considerare că intervalele de suprapunere S_{ij} sunt toate egale cu zero pentru $i \neq j$, putem scrie pentru molecula de butadienă determinantul:

(IV.58) $$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22}-E & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33}-E & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44}-E \end{vmatrix} = 0 .$$

Notăm şi aici termenii diagonali H_{ij} cu α, iar termenii nediagonali, pentru atomii vecini cu β. Toţi ceilalţi termeni nediagonali (cu atomi nevecini) sunt egali cu zero. În aceste condiţii determinantul se scrie sub forma:

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$$\text{(IV.59)} \qquad \begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 .$$

Se împarte din nou fiecare termen cu β şi se face notaţia: $x = \dfrac{\alpha - E}{\beta}$ şi se obţine determinantul:

$$\text{(IV.60)} \qquad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0 .$$

Calculând determinantul se obţine o ecuaţie bipătratică:

$$\text{(IV.61)} \qquad x^4 - 3x^2 + 1 = 0 ,$$

care se rezolvă punând: $x^2 = m$. Se obţine ecuaţia: $m^2 - 3m + 1 = 0$, ale cărei rădăcini sunt:

$$\text{(IV.62)} \qquad m_1 = \frac{3+\sqrt{5}}{2} = \frac{1+5+2\sqrt{5}}{4} = \left(\frac{1+\sqrt{5}}{2}\right)^2$$

$$m_2 = \frac{3-\sqrt{5}}{2} = \frac{1+5-2\sqrt{5}}{4} = \left(\frac{1-\sqrt{5}}{2}\right)^2 .$$

Rădăcinile ecuaţiei bipătrate vor fi egale cu:

$$x_1 = -\sqrt{m_1} \; ; \; x_2 = -\sqrt{m_2} \; ; \; x_3 = \sqrt{m_2} \; ; \; x_4 = \sqrt{m_1} \; ,$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sau încă:

$$x_1 = \frac{-1-\sqrt{5}}{2} = -1{,}6180;\quad x_3 = \frac{-1+\sqrt{5}}{2} = 0{,}6180$$

$$x_2 = \frac{1-\sqrt{5}}{2} = -0{,}6180;\quad x_4 = \frac{1+\sqrt{5}}{2} = 1{,}6180.$$

Calculând valorile energiei, E, se obține o dispunere a nivelurilor electronilor π ca cea dată în fig. IV.15.

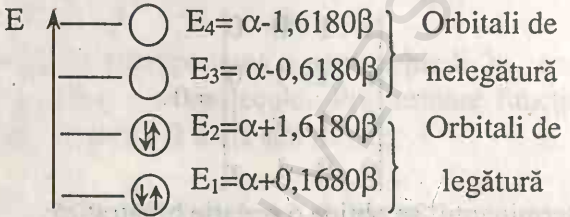
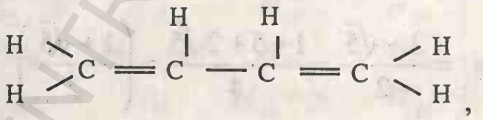


Fig. IV.15 Distribuția electronilor pe nivelurile de energie. Energia celor patru electroni π este egală cu $E_\pi = 4\alpha + 4{,}4720\beta$

Dacă molecula de butadienă ar fi conținut două legături duble separate una de alta, cum ar fi, de pildă, într-o structură de forma



atunci energia totală a electronilor π va fi egală cu $E_\pi = 4(\alpha + \beta)$, așa cum de altfel a fost demonstrat în cazul moleculei de etilenă, în care exista o singură legătură dublă.

Diferența între energia reală a electronilor π și cea calculată prin adunarea energiilor ce corespund la două legături duble izolate una față de alta,

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.63) $$\Delta E_{\pi} = 4\alpha + 4{,}4720\beta - 4(\alpha + \beta) = 0{,}472\beta$$

reprezintă însăşi energia de localizare sau energia de rezonanţă a moleculei de butadienă.

În continuare, calculăm coeficienţii c_n, care intră în ecuaţia ce defineşte funcţia de undă moleculară, Ψ (ec. IV.57). Sistemul de ecuaţii, necesar pentru găsirea acestor coeficienţi, se obţine efectuând derivatele parţiale $\partial E/\partial c_1$, $\partial E/\partial c_2$, ... , $\partial E/\partial c_n$. Se impune condiţia ca energia să fie minimă, adică se egalează cu zero expresiile derivatelor parţiale obţinute. În cazul moleculei de butadienă se obţine următorul sistem de ecuaţii:

(IV.64)
$$\begin{aligned} c_1(\alpha - E) + c_2\beta &= 0 \\ c_1\beta + c_2(\alpha - E) + c_3\beta &= 0 \\ c_2\beta + c_3(\alpha - E) + c_4\beta &= 0 \\ c_3\beta + c_4(\alpha - E) &= 0. \end{aligned}$$

Impunând condiţia ca funcţia de undă Ψ, dată de ecuaţia (IV.57), să fie o funcţie de undă normată, se obţine:

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1.$$

Să găsim funcţia de undă moleculară pentru cea mai mică valoare a energiei $E_1 = \alpha + 1{,}6180\beta$. Înlocuind această valoare în sistemul de ecuaţii (IV.64), se obţine:

(IV.65)
$$\begin{aligned} c_2 &= 1{,}6180c_1 \\ c_1 + c_3 &= 1{,}618c_2 \\ c_2 + c_4 &= 1{,}618c_3 \\ c_3 &= 1{,}618c_4 . \end{aligned}$$

Din sistemul de ecuaţii (IV.65) rezultă că $c_2 = c_3$ şi $c_1 = c_4$. Având în

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

vedere ultimele egalități, din ecuația de normare rezultă:

$$2\left[\, c_1^2 + (1{,}6180)^2 c_1^2 \,\right] = 1$$

(IV.66)
$$c_1 = c_4 = 0{,}3717$$
$$c_2 = c_3 = 0{,}6015.$$

Prin urmare, funcția de undă moleculară, Ψ, cu energia cea mai mică, E_1, se poate scrie sub forma:

$$\Psi_1 = 0{,}3717\varphi_1 + 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 + 0{,}3717\varphi_4 .$$

În continuare, se rezolvă sistemul (IV.64) pentru celelalte valori ale energiei și se determină, astfel, valorile coeficienților celorlalți trei orbitali moleculari ai moleculei de butadienă. Rezultatele acestor calcule sunt date în tabelul IV.2.

Tabelul IV.2 Funcțiile de undă ale orbitalilor moleculari determinați de structura electronilor π ai moleculei de butadienă

Energia, E_i	MO Ψ_i
$E_1 = \alpha + 1{,}6180\beta$	$\Psi_1 = 0{,}3717\varphi_1 + 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 + 0{,}3717\varphi_4$
$E_2 = \alpha + 0{,}6180\beta$	$\Psi_2 = 0{,}6015\varphi_1 + 0{,}3717\varphi_2 - 0{,}3717\varphi_3 - 0{,}6015\varphi_4$
$E_3 = \alpha - 0{,}6180\beta$	$\Psi_3 = 0{,}6015\varphi_1 - 0{,}3717\varphi_2 - 0{,}3717\varphi_3 + 0{,}6015\varphi_4$
$E_4 = \alpha - 1{,}6180\beta$	$\Psi_4 = 0{,}3717\varphi_1 - 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 - 0{,}3717\varphi_4$

Să calculăm în continuare, în aproximația lui Hückel, energia stărilor electronice descrise de diferiți orbitali moleculari și valorile coeficienților care intervin în orbitalii moleculari, în cazul moleculei de benzen (C_6H_6). În această moleculă se întâlnește o formă particulară de legătură chimică. În molecula de benzen fiecare atom de carbon se leagă cu alți doi atomi de carbon și cu un atom de hidrogen. Ca și în molecula de etilenă, în molecula de benzen are loc o hibridizare de tip sp^2. Cei trei orbitali hibrizi (2s, $2p_x$ și

BCU CLUJ CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$2p_y$) formează trei legături σ, două cu atomii de carbon şi una cu atomul de hidrogen, care sunt localizate în acelaşi plan şi fac între ele unghiuri de 120^0 (Fig. IV.16). Această distribuţie a legăturilor σ explică configuraţia planară a moleculei de benzen, care are o formă de hexagon regulat.

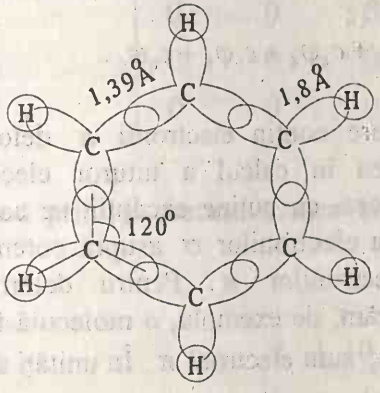


Fig. IV.16 Legăturile σ în molecula de benzen

În acest fel, pentru fiecare atom de carbon rămâne câte un orbital ($2p_z$) orientat după o axă perpendiculară faţă de planul moleculei. În total, pentru cei 6 atomi de carbon există şase electroni nepereche. Pentru aceştia distribuţia densităţilor de probabilitate se caracterizează prin existenţa unui plan nodal, care coincide cu planul moleculei. Cei şase orbitali atomici $2p_z$ formează un sistem unic cu o distribuţie inelară a densităţii electronice. Cu alte cuvinte, aceştia formează un orbital molecular π nelocalizat care cuprinde întregul inel benzenic. Întrucât fiecare orbital electronic care poate realiza o legătură π prezintă o densitate de probabilitate minimă (nod) în planul moleculei, rezultă că densitatea electronică maximă a electronilor π se obţine dedesubtul şi deasupra planului determinat de axele de simetrie a legăturilor σ. Sarcina electronilor π se poate deplasa relativ uşor de-a lungul inelului benzenic. O dovadă a mobilităţii sarcinii electronilor π o constituie diamagnetismul pronunţat al benzenului.

Determinările experimentale arată, de asemenea, că cele şase legături C-C din molecula de benzen sunt echivalente. Cei şase electroni ce formează legăturile π ($2p_z$) aparţin prin urmare inelului benzenic în ansamblu şi sunt deci electroni nelocalizaţi.

Delocalizarea electronilor π se manifestă, în general, printr-o stabilizare a sistemului, deci printr-o scădere a energiei moleculei de benzen în stare fundamentală, de bază. Diferenţa între energia calculată pentru molecula de benzen cu legături duble şi simple presupuse localizate şi

energia cu electroni π localizați (determinată experimental) se numește energie de delocalizare sau energie de conjugare.

În cazul moleculei de benzen funcția de undă moleculară se alege ca o combinație liniară a funcțiilor de undă atomice unielectronice de forma:

$$\Psi = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 + c_3\varphi_3 + c_4\varphi_4 + c_5\varphi_5 + c_6\varphi_6 .$$

Din cauză că moleculele care conțin electronii π delocalizați constau în mulți atomi, introducerea în calcul a tuturor electronilor constituie o problemă dificilă. De aceea, cu puține excepții, se consideră numai explicit influența nucleelor și a electronilor σ asupra potențialului efectiv care acționează asupra electronilor π. Pentru determinarea hamiltonianului sistemului să considerăm, de exemplu, o moleculă formată din N nuclee și n electroni din care n_π sunt electroni π. În unități atomice hamiltonianul $H(1,2,...,n_\pi)$ ia forma:

$$H(1,2,...,n_\pi) = -\frac{1}{2}\sum_{\mu=1}^{n_\pi}\Delta_\mu - \sum_{\mu=1}^{n_\pi}\sum_{\alpha=1}^{N}\frac{Z_\alpha}{r_{\alpha\mu}} + \sum_{\mu<\upsilon=1}^{n_\pi}\frac{1}{r_{\mu\upsilon}} + \sum_{\mu=1}^{n_\pi}V_{ef}(\mu),$$

în care $V_{ef}(\mu)$ este potențialul provenit de la nuclee și de la cei $n-n_\pi$ electroni σ care acționează asupra electronului μ din electronii π prezenți în moleculă; $r_{\alpha\mu}$ reprezintă distanța de la nucleul α la electronul μ, iar $r_{\mu\upsilon}$ - distanța dintre electronii υ, μ, ambii din cei n_π electroni.

Luând în considerare cei șase orbitali ($2p_z$) ai celor șase atomi de carbon, determinantul secular în aproximația Hückel pentru molecula de benzen se scrie sub forma:

BCU IAȘI / UAIC IAȘI UNIVERSITY LIBRARY

$$\begin{vmatrix} \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E & \beta \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha-E \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(IV.67)}$$

Împărțind prin β fiecare termen și notând $\frac{\alpha-E}{\beta} = x$, determinantul ia forma:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0. \quad \text{(IV.68)}$$

Dezvoltând determinantul și rezolvând în raport cu x se obțin șase rădăcini: $\alpha+2\beta$; $\alpha-2\beta$; $\alpha+\beta$ de două ori și $\alpha-\beta$ de două ori. Înlocuirea pe rând a acestor valori în ecuația seculară pentru molecula de benzen, ecuație ce este asemănătoare cu (IV.64), permite să determinăm coeficienții $c_1, c_2, ..., c_6$ și prin urmare orbitalii moleculari corespunzători. În tabelul IV.3 sunt dați orbitalii moleculari și energiile corespunzătoare ale acestora:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Tabelul IV.3

Orbitalul molecular	Expresia energiei orbitalului
$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	$E_1 = \alpha + 2\beta$
$\Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3 - 2\varphi_4 - \varphi_5 + \varphi_6)$	$E_2 = \alpha + \beta$
$\Psi_3 = \frac{1}{2}(\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 - \varphi_6)$	$E_3 = \alpha + \beta$
$\Psi_4 = \frac{1}{2}(-\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_5 + \varphi_6)$	$E_4 = \alpha - \beta$
$\Psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}}(2\varphi_1 - \varphi_2 - \varphi_3 + 2\varphi_4 - \varphi_5 - \varphi_6)$	$E_5 = \alpha - \beta$
$\Psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	$E_6 = \alpha - 2\beta$

Ținând cont de expresiile energiei din tabelul de mai sus şi ținând cont că numai primii trei orbitali sunt de legătură, putem calcula energia de delocalizare sau de rezonanță pentru molecula de benzen în felul următor:

(IV.69) $$\Delta E_\pi = 2E_1 + 2E_2 + 2E_3 - 6E^*.$$

Energia E^* este egală cu energia ce corespunde stării electronice fundamentale în molecula de etilenă $(E^* = \alpha + \beta)$. Din relația (IV.69) rezultă că $\Delta E_\pi = 2\beta$, iar valoarea experimentală a acestei energii este de 36 kcal/mol. Subliniem şi faptul că cei şase electroni $2p_z$ ocupă orbitalii Ψ_1, Ψ_2 şi Ψ_3, fiind grupați cu spinii antiparaleli. În aceste condiții orbitalii Ψ_4, Ψ_5 şi Ψ_6 sunt orbitali moleculari neocupați.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

IV.5 Unele mărimi fizice cu care caracterizăm sistemele poliatomice definite cu ajutorul MO

a) Densitatea electronică de sarcină, q_I

În metoda simplă a orbitalilor moleculari, mărimea c_i^2 are un sens fizic bine determinat, şi anume, are sensul unei probabilităţi, care arată că electronul de pe orbitalul molecular, Ψ_i, este legat de orbitalul atomic, φ_i. În acest caz,

(IV.70) $$\int c_i^2 \varphi_i^2 d\tau = c_i^2 \int \varphi_i^2 d\tau ,$$

iar dacă se ţine cont că $\int \varphi_i^2 d\tau = 1$, atunci expresia (IV.70) devine egală cu c_i^2. Densitatea electronică totală, q_i, a unui atom este egală cu suma densităţilor electronice determinate de fiecare electron pe fiecare orbital molecular, adică:

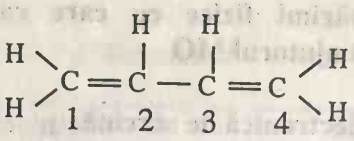
(IV.71) $$q_i = \sum_{i=1}^{n} N_i C_{ir}^2 ,$$

unde N_i, reprezintă numărul de electroni care ocupă orbitalul molecular Ψ_n, iar C_i este un coeficient pentru orbitalul atomic φ_i, care face parte din combinaţia liniară ce determină orbitalul molecular Ψ_n. Numărul de electroni, N_i, ce ocupă un orbital molecular, Ψ_n, poate fi egal cu 0, 1 sau 2.

În sisteme moleculare conjugate, deci cele ce conţin legături duble C=C, electronii π nu sunt localizaţi în apropierea unui atom oarecare sau a unei legături atomice, ci se află în câmpul întregii configuraţii nucleare a moleculei.

În cazul moleculei de butadienă, orbitalii moleculari Ψ_1 şi Ψ_2 sunt ocupaţi, fiecare, de câte doi electroni. Admiţând numerotarea atomilor de carbon din molecula de butadienă de forma următoare

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY



putem calcula densitatea de sarcină electronică dată de electronii π, pentru fiecare atom de carbon în parte. Conform celor prezentate mai sus, vom lua în considerație aportul fiecărui orbital unielectronic φ_i (atomic) la orbitalele moleculare posibile Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 și Ψ_4. În acest caz vom avea:

$$
\begin{aligned}
q_1 &= \left(NC_1^2\right)_{\Psi_1} + \left(NC_1^2\right)_{\Psi_2} = 2(0{,}3717)^2 + 2(0{,}6015)^2 = 1{,}000 \\
q_2 &= \left(NC_2^2\right)_{\Psi_1} + \left(NC_2^2\right)_{\Psi_2} = 2(0{,}6015)^2 + 2(0{,}3717)^2 = 1{,}000 \\
q_3 &= \left(NC_3^2\right)_{\Psi_1} + \left(NC_3^2\right)_{\Psi_2} = 2(0{,}6015)^2 + 2(0{,}3717)^2 = 1{,}000 \\
q_4 &= \left(NC_4^2\right)_{\Psi_1} + \left(NC_4^2\right)_{\Psi_2} = 2(0{,}3717)^2 + 2(0{,}6015)^2 = 1{,}000.
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.72)}
$$

prin urmare, în cazul moleculei de butadienă, densitatea de sarcină electronică π la fiecare atom de carbon este egală cu unitatea.

Dacă se ține cont că nucleul atomic este încărcat pozitiv și dacă se analizează restul nucleului împreună cu electronii σ, dar fără a lua în considerare electronul π, atunci se poate defini o densitate de sarcină electrică efectivă a unui atom egală cu

$$
Q_i = 1{,}000 - q_i. \qquad \text{(IV.73)}
$$

În cazul butadienei, fiecare atom de carbon va avea o sarcină electrică efectivă egală cu zero (densitatea de sarcină electrică a nucleului și a electronilor σ se consideră egală cu unitatea).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Densitatea electronică π pentru fiecare atom de carbon din molecula de benzen, calculată cu ajutorul relației de definiție (IV.71) și folosind valorile coeficienților orbitalilor atomici ce definesc orbitalii moleculari dați în tabelul V, este egală, de asemenea, cu unitatea.

Coulson și Rushbroake au arătat că în hidrocarburile alternante pare (exemplu: butadienă, benzen, naftalen etc.) și în radicalii impari, densitatea electronică π este egală cu unitatea pentru fiecare atom de carbon, pe când în sistemele moleculare nealternante densitatea electronică diferă de unitate.

b) Ordinul legăturilor atomice

Această noțiune a fost introdusă de Coulson în 1939 folosind metoda orbitalilor moleculari. Conform acestei metode, ordinul unei legături este egal cu suma contribuțiilor la legătura considerată a fiecărui orbital molecular ocupat. Menționăm că pentru simplificarea problemei nu se iau în considerație legăturile formate cu ajutorul orbitalilor de tip σ. Ordinul legăturii va fi deci determinat numai de electronii π.

Din teoria formării legăturilor atomice, între atomii r și s, se cunoaște că va exista o legătură chimică numai când avem o densitate electronică maximă care să se afle simultan în câmpul celor două nuclee ale atomilor r și s participanți la legătură.

Dacă există un sistem conjugat, format din n atomi, atunci orbitalul molecular de ordin i (respectiv funcția de undă) poate fi scris sub forma:

(IV.74) $$\Psi_i = c_{i_1}\varphi_1 + c_{i_2}\varphi_2 + ... + c_{i_n}\varphi_n .$$

Un electron de pe orbitalul molecular de ordin i participă la legătura ce se formează între atomii r și s cu o contribuție $p_{rs}^{(i)}$ definită de relația

(IV.75) $$p_{rs}^{(i)} = c_{ir}c_{is},$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care c_{ir} şi c_{is} sunt coeficienţii orbitalilor atomici. Relaţia (IV.75) este valabilă pentru doi atomi vecini r şi s. Pentru doi atomi nevecini, desigur $p_{rs}^{(i)} = 0$, aceasta rezultând direct din condiţia de ortogonalitate.

În acest fel, ordinul total al legăturii este dat de relaţia

(IV.76) $$p_{rs}^{(i)} = \sum_{i=1}^{m} N c_{ir} c_{is},$$

în care N reprezintă numărul de electroni de pe orbitalul molecular dat (ocupat), iar m este numărul orbitalului molecular superior. De multe ori se face presupunerea că fiecare orbital molecular de la Ψ_1 la Ψ_m este ocupat de doi electroni.

Mărimea $p_{rs}^{(i)}$ se oferă doar la orbitalul molecular de ordin I şi se numeşte ordinul legăturii parţiale. De fapt, aşa cum s-a arătat anterior, în expresia (IV.76) N poate lua numai valorile 0, 1 şi 2.

Dacă se ia în considerare şi legătura ordinară, determinată de electronii σ, atunci ordinul total al legăturii, P_{rs}, va fi dat de relaţia:

(IV.77) $$P_{rs} = 1 + p_{rs}.$$

Sensul fizic al modului de determinare a ordinului legăturii se poate afla făcând următorul raţionament. Dacă norii electronici ai atomilor r şi s se suprapun suficient de mult, atunci între aceşti atomi se formează o legătură puternică. Această condiţie este îndeplinită când coeficienţii orbitalilor atomici, φ_r şi φ_s, sunt mari. Produsul coeficienţilor c_{ir} şi c_{is} în ecuaţia pentru orbitalul molecular Ψ poate servi drept măsură a tăriei legăturii, formată cu participarea electronilor orbitalului Ψ_i.

În cadrul unui exemplu numeric de calcul al ordinului legăturii ne referim la molecula de butadienă. Admitem ordinea atomilor de carbon în molecula de butadienă identică cu cea fixată anterior în acest paragraf. Cantităţile $p_{rs}^{(i)} = c_{ir} c_{is}$ pot fi calculate uşor, folosind coeficienţii daţi de tabelul IV.3. Astfel, pentru orbitalul molecular Ψ_1 se găsesc următoarele

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

ordine ale legăturilor:

$$
\begin{aligned}
p_{12}^{(1)} &= c_{11}.c_{12} = 0{,}3717.0{,}6015 = 0{,}224 \\
p_{23}^{(1)} &= c_{12}.c_{13} = o{,}6015.0{,}6015 = 0{,}362 \\
p_{34}^{(1)} &= c_{13}.c_{14} = 0{,}6015.0{,}3717 = o{,}224
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.78)}
$$

Se observă că $p_{23}^{(1)} > p_{12}^{(1)} = p_{34}^{(1)} > 0$. Acest fapt arată că electronii care se găsesc pe orbitalul molecular Ψ_1 întăresc într-o măsură mai mare legătura centrală din molecula de butadienă. Să analizăm, în continuare, şi contribuţia electronilor π, care ocupă orbitalul molecular Ψ_2, la întărirea diferitelor legături. Aplicând din nou relaţia (IV.75), rezultă:

$$
\begin{aligned}
p_{12}^{(2)} &= c_{21}c_{22} = 0{,}6015 \cdot 0{,}3717 = 0{,}224 \\
p_{23}^{(2)} &= c_{22}c_{23} = 0{,}3717 \cdot (-0{,}3717) = -0{,}138 \\
p_{34}^{(2)} &= c_{23}c_{24} = (-0{,}3717) \cdot (-0{,}6015) = 0{,}224 .
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.79)}
$$

Se remarcă deci că $p_{12}^{(2)} = p_{34}^{(2)} > p_{23}^{(2)}$ şi, întrucât mărimea $p_{23}^{(2)}$ este negativă, rezultă că orbitalul Ψ_2 poate fi socotit drept un orbital de relaxare în raport cu legătura atomică centrală. Totuşi ordinul total al legăturii pentru orbitalul molecular Ψ_2 este:

$$
p_{12}^{(2)} + p_{23}^{(2)} + p_{34}^{(2)} > 0 , \qquad \text{(IV.80)}
$$

ceea ce înseamnă că avem de-a face cu un orbital molecular legat (de legătură).

Ordinul total al legăturii π, p_{12}, se determină cu ajutorul relaţiilor (IV.78) şi (IV.79). Aplicând relaţia (IV.76) găsim pentru p_{12}:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.81) $$p_{rs} = \sum_{i=1}^{m} NC_{ir}C_{is} = p_{12} = 2p_{12}^{(1)} + 2p_{12}^{(2)} = 0{,}894$$

$$p_{12} = 0{,}894 = p_{34}.$$

Cifra 2 în relația (IV.81) indică faptul că fiecare orbital molecular este ocupat de doi electroni π. În mod analog,

(IV.82) $$p_{23} = 2p_{23}^{(1)} + 2p_{23}^{(2)} = 0{,}447\,.$$

Rezultatele obținute sunt date în figura IV.17:

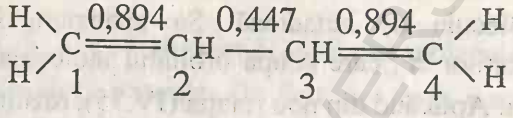


Fig. IV.17 Ordinele legăturilor π în molecula de butadienă

IV.6 Dependența dintre densitatea electronică, ordinul legăturii şi energie

Ecuația (IV.41), care determină mărimea energiei în cazul simplu al moleculei de etilenă, poate fi generalizată pentru un sistem conjugat (cu legături duble) mai complicat (de pildă, molecula de benzen), sub forma:

(IV.83) $$E = \frac{\left(C_1^2 + C_2^2 + ... + C_6^2\right)\alpha + 2\left(C_1C_2 + C_2C_3 + ... + C_6C_1\right)\beta}{C_1^2 + C_2^2 + ... + C_6^2}\,.$$

Aici au fost presupuse următoarele egalități:

(IV.84) $$\begin{aligned} H_{11} &= H_{22} = ... = H_{66} = \alpha \\ H_{12} &= H_{23} = ... = H_{61} = \beta \\ H_{13} &= H_{24} = ... = H_{51} = 0 \\ S_{12} &= S_{13} = ... = 0\,. \end{aligned}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Ţinând cont că din condiţia de normare avem $\sum_{i=1}^{n} C_i^2 = 1$, relaţia (IV.83) devine:

(IV.85) $$E_i = \left(C_{i1}^2 + C_{i2}^2 + C_{i3}^2 + ... + C_{i6}^2\right)\alpha + 2\left(C_{i1}C_{i2} + C_{i2}C_{i3} + ... + C_{i6}C_{i1}\right)\beta$$

În relaţia (IV.85) E_i reprezintă energia stării electronice în care electronul π ocupă orbitalul molecular de ordin i din molecula de benzen. Subliniem şi faptul că integralele coulombiene şi de rezonanţă (α şi β) depind de natura atomilor. Ţinând cont de acest fapt, expresia (IV.85) poate fi scrisă sub forma:

(IV.86) $$E_i = \sum_{i=1}^{6} C_{ir}^2 \alpha_r + 2\sum \sum_{r<S=1}^{n} C_{ir} C_{is} \beta_{rs}$$

sau, sub o formă şi mai generală,

(IV.87) $$E_i = \sum_{i=1}^{6} C_{ir}^2 \alpha_r + 2\sum \sum_{r<S}^{n} C_{ir} C_{is} \beta_{rs} .$$

Expresia (IV.87) poate fi folosită pentru descrierea oricărui sistem conjugat, format din n atomi. În paragraful anterior s-a stabilit că:

(IV.88) $$q_r^{(i)} = C_{ir}^2 \text{ şi } p_{rs}^{(i)} = C_{ir} C_{is} .$$

În aceste condiţii expresia (IV.87) devine:

(IV.89) $$E_i = \sum_{i=1}^{6} q_r^{(i)} \alpha_r + 2\sum \sum_{r<s}^{n} p_{rs}^{(i)} \beta_{rs} .$$

Aşa cum s-a subliniat mai sus, cu ajutorul formulei (IV.89) se determină

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

numai energia unui singur electron. Energia totală, W, se poate afla însumând energiile tuturor electronilor din sistem

(IV.90) $$W = \sum_{i=1}^{m} 2E_i \,.$$

În ultima relație s-a considerat că fiecare orbital molecular este ocupat de doi electroni (m reprezintă ordinul orbitalului molecular superior). Înlocuind în (IV.90) valoarea lui E_i din ecuația (IV.89), se găsește:

(IV.91) $$W = \sum_{i=1}^{m} 2\left(\sum_{i=1}^{n} q_r^{(i)} \alpha_r + 2 \sum\sum_{r<s} p_s^{(i)} \beta_{rs} \right) = \sum_{r=1}^{n} \left(\sum_{i=1}^{m} 2q_r^{(i)} \right) \alpha_r + + 2 \sum\sum_{r<s} \left(\sum_{i=1}^{m} 2p_{rs}^{(i)} \right) \beta_{rs} \,.$$

Întrucât

(IV.92) $$q_r = \sum_{i=1}^{m} 2q_r^{(i)} \quad \text{şi}$$

(IV.93) $$p_{rs} = \sum_{i=1}^{m} 2p_{rs}^{(i)} \,,$$

energia totală este dată de expresia:

(IV.94) $$W = \sum_{r=1}^{n} q_r \alpha_r + 2 \sum\sum_{r<s} p_{rs} \beta_{rs} \,.$$

Însumarea în primul termen din partea dreaptă a expresiei (IV.94) se face după toți atomii din sistemul conjugat considerat, iar în termenul al doilea însumarea se face după toate legăturile din moleculă, legături determinate de

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

electronii π.

Să admitem că toate integralele coulombiene, α_r, sunt egale între ele. Se face aceeaşi presupunere şi despre integralele de rezonanţă β. Dacă se mai ia în considerare şi faptul că densitatea electronică totală este dată de relaţia:

$$q_r = \sum_{r=1}^{n} N_r C_r^2, \tag{IV.95}$$

atunci relaţia (IV.94) poate fi scrisă sub forma:

$$W = N\alpha + 2\left(\sum_{legături} p_{rs}\right)\beta, \tag{IV.96}$$

N reprezentând numărul total de electroni π.

Expresia (IV.96) poate fi folosită pentru descrierea majorităţii hidrocarburilor cu legături duble conjugate.

Revenind la energia unui singur electron π de pe un orbital de ordinul i, din molecula de benzen, relaţia (IV.85) devine:

$$\begin{aligned} E_i &= \left(q_1^{(i)} + q_2^{(i)} + \ldots + q_6^{(i)}\right)\alpha + 2\left(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{61}^{(i)}\right)\beta = \\ &= \alpha + 2\left(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{61}^{(i)}\right)\beta. \end{aligned} \tag{IV.97}$$

Energia unui electron care se găseşte în câmpul creat de un atom de carbon este egală cu α. Prin urmare, diferenţa dintre α şi E_i reprezintă chiar gradul de stabilizare a sistemului molecular considerat, sau, altfel spus, energia legăturii determinate de acest electron. În aceste condiţii

$$\alpha - E_i = 2\left(p_{12}^{(i)} + p_{23}^{(i)} + \ldots + p_{61}^{(i)}\right)(-\beta), \tag{IV.98}$$

unde $(-\beta) > 0$. Dacă suma valorilor $p_{rs}^{(i)}$ este mai mare ca zero, atunci

BCU IAŞI / OSTIM UNIVERSITY LIBRARY

energia legăturii este tot pozitivă, adică electronul π considerat participă la stabilizarea sistemului molecular şi, în consecinţă, orbitalul molecular de ordin i va fi un orbital molecular legat.

Invers, dacă suma valorilor $p_{rs}^{(i)}$ este negativă, atunci este vorba despre un orbital molecular de nelegătură (difuz, de relaxare).

Termenul α din expresia (IV.97) reprezintă energia datorată forţelor de atracţie care se manifestă între electronul considerat şi sistemul nuclear al moleculei, iar al doilea termen (suma $p_{rs}^{(i)}$ înmulţită cu β) reprezintă surplusul de energie care apare datorită formării legăturii. În concluzie, se poate spune că energia este funcţie de ordinul legăturii şi, prin urmare, dacă se cunoaşte valoarea energiei se poate determina ordinul legăturii.

IV.7 Complecşi moleculari cu transfer de sarcină

Teoria transferului de sarcină

Se cunoaşte foarte bine de multă vreme că atunci când molecule de natură diferită, aflate în starea electronică de bază, sunt solvite într-un solvent potrivit, culoarea soluţiei uneori se schimbă foarte puternic.

Câteva exemple. Hidrocarburi aromatice şi compuşi de chinonă sau aromatici ca: nitrobenzen sau p-benzochinonă. Studiile termodinamice ale acestor sisteme prin metode spectrale au confirmat că apariţia unei culori puternice într-o soluţie se datorează formării complecşilor moleculari. Energia ce corespunde interacţiunii celor două molecule de natură diferită, de obicei, este mai mică de 10 kcal/mol (pentru interacţiuni slabe). Benzile noi care apar datorită formării complexului se află de obicei în domenii spectrale îndepărtate faţă de cele unde apar benzile componentelor individuale ale complexului. Aceste interacţiuni nu pot fi explicate cu ajutorul interacţiunilor intermoleculare de tip: dipol-dipol, dipol-dipol indus, de orientare, interacţiuni de dispersie, efect Stark.

Pentru a clarifica această problemă, Mulliken a făcut uz de legităţile mecanicei cuantice. Se consideră cazul cel mai simplu al unui complex cu transfer de sarcină de tip 1:1 [o moleculă donoare de sarcină

electrică (D) şi una acceptoare de sarcină electrică (A)] format în urma unor interacţiuni slabe. Se consideră că molecula D are un electron care poate fi deplasat către molecula A şi în acest fel molecula D să devină de tip D^+ (cu deficit de sarcină electronică), iar în acelaşi timp (A) este predispusă să devină A^-, deci să accepte un surplus de sarcină electronică. În acest fel speciile moleculare D^+ şi A^- formează un complex molecular D^+-A^-, într-o stare de singlet, $^1\sum$, prin împerecherea celor doi electroni localizaţi la speciile D^+şi A^-. Funcţia de undă pentru structura moleculară cu transfer de sarcină D^+-A^- este scrisă sub forma: $\Psi_1 = \Psi(D^+ - A^-)$.

În contrast cu structura care prezintă transfer de sarcină, funcţia de undă care descrie starea de singlet pentru o structură fără legătură cu transferul de sarcină electronică se scrie ca $\Psi_0 = \Psi(D - A)$, ceea ce înseamnă că pot să apară interacţiuni moleculare de dispersie, dipol-dipol, etc., dar nu interacţiuni cu transfer de sarcină. În aceste condiţii putem considera că funcţia de undă care să descrie complexul molecular în starea de bază, Ψ_N, este un amestec de stări energetice electronice descrise de funcţiile Ψ_1 şi Ψ_0:

(IV.99) $$\Psi_N = a\Psi_0 + b\Psi_1.$$

O stare electronică excitată se propune a fi descrisă de o funcţie de undă de forma:

(IV.100) $$\Psi_E = a^*\Psi_1 - b^*\Psi_0.$$

Funcţiile de undă Ψ_N şi Ψ_E sunt ortogonale între ele, iar fiecare în parte este normată.

(IV.101) $$\langle \Psi_N | \Psi_N \rangle = \int \Psi_N^2 d\tau = a^2 + b^2 + 2abS_{01} = 1,$$

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.102) $$\langle \Psi_N | \Psi_E \rangle = \int \Psi_N \Psi_E d\tau = 0.$$

În ecuația (IV.101) S_{01} este integrala de suprapunere dintre Ψ_0 și Ψ_1: $S_{01} = \int \Psi_0 \Psi_1 d\tau$.

Valorile proprii ale energiei stărilor electronice descrise de funcțiile (IV.99) și (IV.100) le găsim scriind ecuațiile lui Schrödinger și aplicând metoda variațională. Să considerăm hamiltonianul sistemului ca fiind $\hat{H}$.

$$\hat{H}\Psi_N = W\Psi_N;$$

$$W = \frac{\int \Psi_N^* \hat{H} \Psi_N d\tau}{\int \Psi_N^2 d\tau} = \frac{\int (a\Psi_0 + b\Psi_1)\hat{H}(a\Psi_0 + b\Psi_1) d\tau}{\int (a\Psi_0 + b\Psi_1)^2 d\tau}$$

Făcând înmulțirile și derivatele parțiale: $\frac{\partial W}{\partial a} = 0$; $\frac{\partial W}{\partial b} = 0$ găsim următorul sistem de ecuații:

(IV.103) $$\begin{cases} a(E_0 - W) + b(H_{01} - S_{01}W) = 0 \\ a(H_{10} - S_{10}W) + b(E_1 - W) = 0. \end{cases}$$

S-au făcut notațiile:

$$E_0 = \int \Psi_0 \hat{H} \Psi_0 d\tau$$
$$H_{01} = \int \Psi_0 \hat{H} \Psi_1 d\tau$$
$$H_{10} = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_0 d\tau$$
$$E_1 = \int \Psi_1 \hat{H} \Psi_1 d\tau$$

Sistemul de ecuații (IV.103) este compatibil, dacă:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.104) $$\begin{vmatrix} E_0 - W & H_{01} - S_{01}W \\ H_{10} - S_{10}W & E_1 - W \end{vmatrix} = 0.$$

Făcând calculele găsim pentru valoarea proprie a energiei expresia:

(IV.105) $$W = \frac{E_1 + E_0 + 2S_{01}H_{01} \pm (E_1 - E_0)\left[1 + \frac{4(H_{01} - S_{01}E_1)(H_{01} - S_{01}E_0)}{(E_1 - E_0)^2}\right]^{\frac{1}{2}}}{2(1 - S_{01}^2)}$$

În cazul unui complex cu un transfer de sarcină, slab, integrala de suprapunere, şi deci şi pătratul acesteia va fi mult mai mic decât unitatea, $S_{01}^2 << 1$. În consecinţă va fi mult mai mic decât unitatea şi termenul $\frac{4(H_{01} - S_{01}E_1)(H_{01} - S_{01}E_0)}{(E_1 - E_0)^2} << 1.$

Dezvoltând termenul $[.....]^{\frac{1}{2}}$ şi efectuând calculele se obţine pentru W_N valoarea:

(IV.106) $$W_N = E_0 - \frac{(H_{01} - S_{01}E_0)}{E_1 - E_0}.$$

Procedând în aceeaşi manieră, putem obţine pentru o stare energetică excitată următoarea valoare pentru W_E:

(IV.107) $$W_E = E_1 + \frac{(H_{01} - S_{01}E_1)^2}{E_1 - E_0}.$$

Facem sublinierea că ecuaţiile (IV.106) şi (IV.107) au aceeaşi formă ca şi în cazul când se aplică teoria perturbaţiilor în aproximaţia de ordinul doi. Raporturile $\lambda = \frac{b}{a}$ şi $-\lambda^* = \frac{b^*}{a^*}$, din ecuaţiile (IV.99) şi (IV.100) vor fi

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

egale cu:

(IV.108) $$\lambda = \frac{b}{a} \approx \frac{-(H_{01} - S_{01}E_0)}{E_1 - E_0}$$

(IV.109) $$\lambda^* = \frac{-b^*}{a^*} \approx \frac{-(H_{01} - S_{01}E_1)}{E_1 - E_0}.$$

Analizând ecuația (IV.106) putem face sublinierea că, complexul cu transfer de sarcină va fi cu atât mai stabil, cu cât diferența energiilor $(E_1 - E_0)$ este mai mică şi cu cât valoarea $(H_{01} - S_{01}E_0)^2$ este mai mare. Aceasta presupune ca valoarea integralei de suprapunere S_{01}, deşi subunitară, să capete valori din ce în ce mai mari.

Curbele de potențial redate schematic în Fig.IV.18 scot în evidență relațiile dintre energiile E_0, E_1, W_N şi W_E. E_0 se consideră a fi egală cu suma energiilor moleculelor separate D şi A aflate în starea fundamentală.

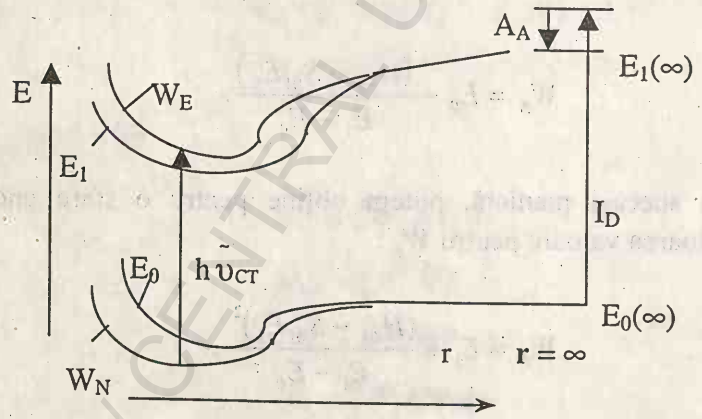


Fig. IV.18 Diagrama curbelor de energie potențială corespunzătoare stărilor de bază şi excitată a complexului cu transfer de sarcină. Notațiile au următoarele semnificații: r–distanța intermoleculară dintre donor şi acceptor; I_D -potențialul de ionizare al donorului; A_A - afinitatea pentru electroni a acceptorului.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Această energie poate fi totuşi modificată câteodată de forţele de dispersie şi electrostatice. Energia E_1 se defineşte la fel ca şi E_0, dar aici trebuie să luăm în considerare şi alte energii de interacţiune foarte importante cum ar fi: energii prin legături covalente şi ionice între speciile D^+şi A^-. Dacă distanţa dintre molecula donoare si cea acceptoare de sarcină electronică este $r=\infty$, atunci:

a) $W_N(\infty)=E_0(\infty)$, care va fi luată ca energie de zero;

b) $W_E(\infty)=E_1(\infty)$, care evident este mai mare decât $W_N(\infty)$ cu mărimea (I_D-A_A), în care: I_D- este potenţialul de ionizare al donorului; A_A- afinitatea pentru electroni a acceptorului. Odată cu descreşterea distanţei internucleare r, curba ce corespunde pentru E_0 va fi mai mult sau mai puţin stabilizată datorită energiei ce corespunde interacţiunilor prin forţe Vander Waals, sau prin forţe electrostatice atunci când D şi A sunt molecule polare. La distanţe mai mici decât distanţa intermoleculară de echilibru, curba de potenţial începe să tindă spre valori mai mari ale energiei, datorită creşterii aportului forţelor de respingere.

Curba de potenţial, corespunzătoare valorilor E_1, odată cu descreşterea distanţei intermoleculare, începe să fie stabilizată în principal datorită interacţiunilor covalente şi electrostatice dintre speciile D^+şi A^-.

Interacţiunile de rezonanţă dintre stările excitate şi de bază descrise de funcţiile de undă Ψ_1 şi respectiv Ψ_0, aşa cum se observă şi din ecuaţiile (IV.106) şi (IV.107) conduc la creşterea energiei de stabilizare cu cantitatea:

$$E_R \approx \frac{(H_{01}-S_{01}E_0)^2}{E_1-E_0}.$$

O tranziţie electronică din starea W_N în starea W_E trebuie să fie însoţită de un spectru de absorbţie, datorat complexului format prin interacţiuni dintre D şi A însoţite de un transfer de sarcină electronică.

Tranziţiile electronilor de pe orbitalii ocupaţi ai moleculei donoare şi ai moleculei acceptoare sunt redate schematic în Fig. IV.19.

BCU IAŞI / CENTRUL VECHI / LIBRARY

Reamintim că în ecuația (IV.99) noi am considerat doar o singură structură

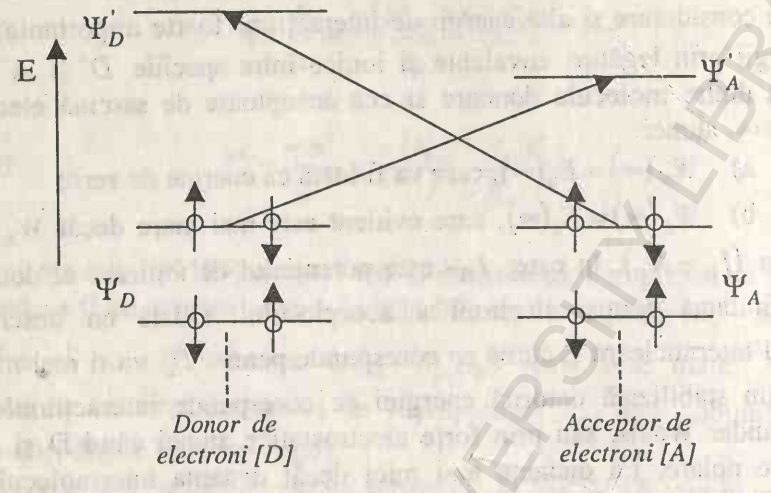


Fig. IV.19 Diagrama nivelurilor energetice şi ocuparea cu electroni a orbitalilor corespunzători donorului şi acceptorului şi tranziţiile posibile care conduc la transferul de sarcină electronică

cu transfer de sarcină $\Psi_1 = \Psi\left(D^+ - A^-\right)$. Totuşi nu există nici un motiv ca să fie posibilă doar o singură structură cu transfer de sarcină. În fig. IV.19 este sugerată şi o altă posibilitate de realizare a transferului de sarcină, de la un orbital Ψ_A^* al acceptorului, la un orbital de energie mai mare Ψ_D^* al donorului. Funcţia de undă care ar descrie o asemenea structură este $\Psi_2 = \Psi\left(D^- - A^+\right)$. Problema care se pune acum este doar de a stabili care din cele două structuri are o pondere mai mare în realizarea complexului cu transfer de sarcină. În aceste condiţii, funcţiile de undă care descriu complexul molecular în starea de bază şi excitată pot fi scrise sub forma:

$$\text{(IV.110)} \qquad \Psi_N = a\Psi_0(D\cdot A) + \sum_i b_i \Psi_{1i}\left(D^+ - A^-\right) + \sum_j c_j \Psi_{2j}\left(D^- - A^+\right) + \ldots$$

BCU IAŞI COLECŢIA UNIVERSITY LIBRARY

(IV.111) $$\Psi_E = a^*\Psi_{11}\left(D^+ - A^-\right) - b_1^*\Psi_0(D-A) + d^*\Psi_{31}\left(D^* \cdot A\right) + \ldots$$

În ecuația (IV.111), termenul $\Psi_{31}\left(D^* \cdot A\right)$ se referă la interacțiuni care nu conduc la formarea legăturii, între o moleculă donoare aflată în stare excitată D^* și o moleculă acceptor aflată în starea de bază. În unele situații însă, cum ar fi în cazul complecșilor moleculari formați prin legături de hidrogen, termenul $d^*\Psi_{31}\left(D^* \cdot A\right)$, joacă un rol important în explicarea comportării din punct de vedere spectral a donorului din complex. Dacă ambele structuri cu transfer de sarcină, de exemplu $\Psi_{11}\left(D^+ - A^-\right)$ și $\Psi_{21}\left(D^- - A^+\right)$, au o contribuție importantă în realizarea complexului, atât în starea de bază cât și excitată, atunci se poate spune că există două feluri de structuri cu transfer de sarcină. Contribuțiile celor două structuri sunt exprimate prin termenii $\sum_i b_i$ pentru $\Psi_{11}\left(D^+ - A^-\right)$ și $\sum_j c_j$ pentru $\Psi_{21}\left(D^- - A^+\right)$. Dacă $b_i > c_1$, atunci contribuția structurii $D^+ - A^-$ este mult mai importantă (predominantă) decât cea a structurii $D^- - A^+$.

Datele experimentale existente ne arată că raționamentul dezvoltat mai sus se aplică cu precădere în cazul unui transfer de sarcină electronică intramolecular.

Spectre datorate transferului de sarcină

O tranziție electronică din starea de bază W_N, în starea excitată W_E, determină apariția unui spectru de absorbție însoțit de un transfer de sarcină mare de la D la A, deoarece $a \approx a^*$ iar $a >> b$. Pentru un complex molecular mai slab, energia de excitare conform ecuațiilor (IV.106) și (IV.107) este dată de relația:

(IV.112) $$h\upsilon_{cT} = W_E - W_N = (E_1 - E_0) + \frac{\left(\beta_0^2 + \beta_1^2\right)}{E_1 - E_0},$$

unde $\beta_0 = (H_{01} - S_{01}E_0)$ și $\beta_1 = (H_{01} - S_{01}E_1)$.

Energiile E_1 și E_0 pot fi scrise în primă aproximație ca fiind egale cu:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(IV.113) $$E_1 = E_0(\infty) + I_D - E_A - G_1,$$

(IV.114) $$E_0 = E_0(\infty) - G_0,$$

în care: E_A - este energia corespunzătoare afinității pentru electron a acceptorului (A_A); G_1 - energia ce corespunde unor interacțiuni electrostatice între speciile D^+ şi A^-; G_0 - suma diferitelor energii datorate interacțiunilor electrostatice dintre D şi A aflate în starea de bază (ex. interacțiunile de tip dipol-dipol, interacțiunile de tip van der Waals etc.).

Folosind ecuațiile (IV.113) şi (IV.114), putem exprima diferența $(E_1 - E_0)$ în felul următor:

$$E_1 - E_0 = I_D - (E_A + G_1 - G_0).$$

Se consideră că termenul G_1 este aproximativ egal cu energia datorată interacțiunilor prin forțe coulumbiene, $\frac{e^2}{r}$, unde r este distanța intermoleculară în complexul D-A. În plus se cunoaşte că $I_D >> G_0$ şi $I_D >> (\beta_0^2 + \beta_1^2)$, iar valorile $(E_A + G_1 - G_0)$ şi $(\beta_0^2 + \beta_1^2)$ sunt aproape constante pentru o serie de complecşi în care A este aceeaşi moleculă, iar D molecule diferite de tip donor, dar cu acelaşi fel de centru activ. Pentru aceste condiții ecuația (IV.112) poate fi scrisă sub forma:

$$(E_A + G_1 + G_0) = C_1$$
$$(\beta_0^2 + \beta_1^2) = C_2$$

(IV.115) $$h\upsilon_{CT} \simeq (I_D - C_1) + \frac{C_2}{I_D - C_1}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă se ține cont că $I_D >> C_1$, atunci $\left(C_1 + \frac{C_2}{I_D - C_1}\right) = C_3$. În acest caz ecuația (IV.115) se simplifică și mai mult:

(IV.116) $$h\upsilon_{CT} = I_D - C_3.$$

Ecuația (IV.116) indică faptul că $h\upsilon_{CT}$ este într-o dependență liniară cu potențialul de ionizare I_D, fapt confirmat de o serie de complecși cu transfer de sarcină.

În cazul complecșilor cu iod, Hastings și Platt (1953) au folosit relația (IV.115) sub forma:

(IV.117) $$h\upsilon_{CT} = I_D - C_1 + \frac{2\beta^2}{I_D - C_1}$$

în care au considerat $2\beta^2 = \beta_0^2 + \beta_1^2$.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. V
LASERI. NOȚIUNI GENERALE

V.1 Unele principii care stau la baza funcționării laserilor

Pentru funcționarea tuturor laserilor trebuie îndeplinite trei condiții de bază. În primul rând este necesar un mediu activ, adică sisteme de atomi, molecule sau ioni care emit radiații în domeniul optic al undelor electromagnetice. Astfel de sisteme (atomi, molecule, ioni) se pot găsi fie în stare gazoasă, fie în stare lichidă sau solidă. A doua condiție importantă care trebuie îndeplinită este să se realizeze așa numita inversie de populație. Realizarea de la sine a unei astfel de inversiuni de populație în natură este destul de rară. Procesele care determină astfel de inversii de populații sunt cele de excitare, iar întregul mecanism care se desfășoară pentru a realiza inversiunea de populație este cunoscut sub denumirea de pompaj optic. A treia condiție care trebuie îndeplinită pentru a obține radiație laser (ca laserul să genereze) este ca în sistemul laser să se realizeze legătura inversă optică într-o formă sau alta. Dacă legătura optică lipsește, atunci instalația laser lucrează ca un amplificator de radiații luminoase într-un diapazon de frecvențe foarte îngust. Dar în această situație nu putem obține niciodată un fascicul de lumină monocromatic bine colimat, lucru care-i absolut necesar în cazul laserilor.

V.2 Fenomenul de absorbție și coeficientul de amplificare al unui semnal optic slab

Să considerăm un fascicul de radiații e.m de raze paralele, care se propagă în direcția axei Z și trece printr-un gaz atomic (Fig.V .1).

Admitem, de asemenea, că tranziția radiativă se realizează doar între două niveluri energetice electronice E_i și E_K $(E_K > E_i)$, iar radiația incidentă este monocromatică de frecvență $\upsilon_{iK} = \frac{E_K - E_i}{h}$, egală cu frecvența radiației datorată tranziției radiative considerate.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

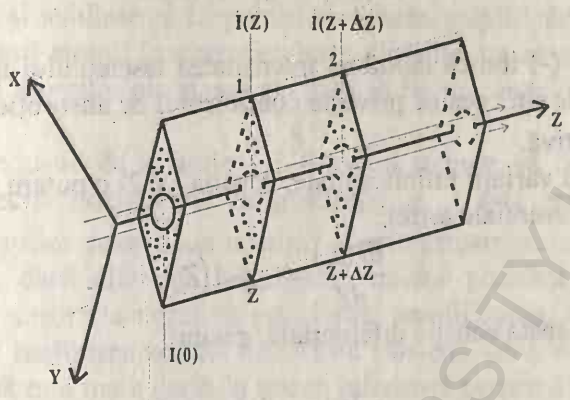


Fig. V.1. Propagarea unui fascicul de raze paralele printr-un mediu absorbant (gaz)

Lucrând cu radiații electromagnetice strict monocromatice putem spune că radiația incidentă este caracterizată de așa numita intensitate totală spectrală, I_ν. Intensitatea fasciculului ce străbate mediul absorbant considerat în fig. V.1 este o funcție de coordonate z, adică de distanța parcursă în substanță.

Modificarea intensității fasciculului I(z) la parcurgerea prin mediu a unei distanțe cuprinse între planele 1 și 2 din fig. V.1 o putem scrie ca fiind egală cu:

(V.1) $$\Delta I(Z) = I(Z+\Delta Z) - I(Z).$$

Dacă gazul este omogen, atunci mărimea $\Delta I(Z)$ va fi proporțională chiar cu ΔZ, adică cu distanța parcursă în mediul absorbant și bineînțeles cu $I(Z)$.

$$\Delta I(Z) \sim I(Z)\Delta Z.$$

Constanta de proporționalitate va fi coeficientul de absorbție χ_ν. Deci, avem:

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(V.2) $$\Delta I_\nu(Z) = -\chi_\nu \cdot I_\nu(Z)\Delta Z .$$

Semnul minus (-) indică faptul că intensitatea fasciculului incident datorită absorbției scade. În ceea ce privește coeficientul de absorbție χ, acesta este o mărime pozitivă.

Pentru variații infinitesimale, ecuația (V.2) o putem scrie sub forma unei ecuații diferențiale astfel:

(V.3) $$\frac{dI(Z)}{dZ} = -\chi \cdot I(Z),$$

și rezolvând această ecuație diferențială, găsim:

(V.4) $$I_\nu(Z) = I_\nu(0) \cdot e^{-\chi_\nu \cdot Z},$$

unde $I_\nu(0)$ este intensitatea fasciculului incident la intrarea în cuva cu gaz (fig.V-1). Se observă că relația (V.4) este identică cu legea lui Lambert-Beer. Din ecuația (V.1) rezultă că, datorită absorbției, de obicei $\Delta I(Z)$ este negativ, adică intensitatea fasciculului descreşte pe măsură ce se propagă mai adânc în mediul considerat.

Totuşi în anumite condiții bine determinate $\Delta I(Z)$ poate fi pozitiv. În cazul nostru frecvența radiației fasciculului incident coincide cu frecvența radiației obținute în urma unei tranziții radiative pe care o pot emite atomii gazului considerat şi în aceste condiții intensitatea fasciculului luminos se poate amplifica pe măsură ce se propagă mai adânc în mediul considerat, dacă are loc simultan şi un proces de emisie forțată (stimulată).

Această amplificare poate fi privită ca un proces de absorbție negativă. Facem mențiunea că până la descoperirea laserului o asemenea amplificare nu a fost observată niciodată în natură. Acest fenomen poate avea loc dacă toți atomii dintr-un volum oarecare de gaz se găsesc în starea energetică superioară E_K. În acest caz atomii nu pot absorbi cuante de lumină, dar în schimb poate să aibă loc fenomenul de emisie forțată provocat de unda electromagnetică de frecvență υ_{ik}. În plus radiația emisă se va afla în fază cu unda incidentă pe mediu şi va avea aceeaşi frecvență. În consecință se produce amplificarea undei primare.

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

Facem şi sublinierea că pentru realizarea amplificării nu-i necesar să se găsească toţi atomii în starea excitată. Condiţia ce se cere îndeplinită este ca numărul atomilor din starea excitată să fie mai mare decât în starea inferioară.

Folosindu-ne de relaţiile lui Einstein trebuie să demonstrăm că absorbţia, respectiv coeficientul de absorbţie χ_ν, este proporţională cu diferenţa populaţiilor celor două niveluri şi prin urmare acest coeficient va deveni negativ, dacă diferenţa populaţiilor devine pozitivă. Mai departe, considerând că absorbţia negativă este însăşi amplificarea, atunci condiţia necesară pentru realizarea acestui lucru este existenţa unui număr de atomi în starea excitată mai mare decât în starea inferioară pentru tranziţia luată în discuţie.

Folosind probabilităţile de tranziţie (coeficienţii lui Einstein) putem exprima de exemplu numărul fotonilor emişi spontan într-o secundă ca fiind egal cu produsul dintre numărul total de sisteme atomice aflate în starea energetică superioară (N_K) şi probabilitatea de tranziţie pentru emisie spontană (A_{ki}), adică

(V.5) $$n_{ki} = N_k A_{Ki}.$$

Pentru producerea fenomenului de absorbţie şi a emisiei forţate trebuie să avem neapărat un câmp electromagnetic extern.

Einstein a postulat că numărul atomilor care trec în fiecare secundă din starea energetică inferioară în starea superioară datorită absorbţiei de radiaţie este proporţional cu numărul atomilor din starea de bază N_i şi cu densitatea spectrală a energiei radiaţiei $\rho_\upsilon \left[\frac{JS}{cm^3}\right]$ pentru frecvenţa de tranziţie υ_{Ki}, adică, numărul fotonilor absorbiţi într-o secundă va fi egal cu

(V.6) $$n_{ik} = N_i \rho_\upsilon B_{ik},$$

unde B_{ik} - coeficientul lui Einstein pentru absorbţie.

BCU IAŞI / CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

Notând probabilitatea de tranziție pentru emisie forțată prin B_{ki}, numărul fotonilor emiși forțat într-o secundă va fi egal cu

(V.7) $$n_{Ki} = N_K \rho_\upsilon B_{Ki}.$$

Ținând cont și de legătura dintre densitatea spectrală a energiei radiației ρ_υ și intensitatea spectrală a fasciculului,

(V.8) $$\rho_\upsilon = \frac{I_\upsilon}{c},\ I = \frac{\Phi}{\Delta S},\ \Phi = c\rho(\upsilon)\Delta S,\ I\Delta S = c\rho(\upsilon)\Delta S,\ \rho(\upsilon) = \frac{I_\nu}{c}.$$

Obținem, pentru numărul de sisteme atomice care absorb, relația:

(V.9) $$n_{ik} = N_i \frac{I_\upsilon}{c} B_{iK}.$$

Numărul de sisteme atomice care emit forțat va fi dat de expresia:

(V.10) $$n_{Ki} = N_K \frac{I_\upsilon}{c} B_{Ki}.$$

Se poate, de asemenea, arăta că în condițiile în care se realizează echilibru termodinamic, iar ponderile statistice ale nivelurilor care intervin sunt egale, are loc egalitatea:

(V.11) $$B_{ik} \cdot g_I = B_{ki} \cdot g_k$$

în care g_I si g_k reprezintă ponderile statistice ale nivelurilor de energie.
Ținând cont de cele arătate, numărul cuantelor de energie pierdute de fasciculul de raze paralele într-o secundă, atunci când acesta se propagă printr-un element de volum al gazului de grosime z, va fi egal cu:

(V.12) $$-\frac{dn_{iK}}{dt} = N_i \frac{I(z)}{c} B_{iK} g_i - N_k \frac{I(z)}{c} B_{Ki} g_k.$$

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Luând în considerare şi egalitatea (V.11) obţinem:

$$-\frac{dn_{iK}}{dt} = B_{iK}\left(N_i - \frac{g_i}{g_k}N_k\right)\frac{I(z)}{c}. \tag{V.13}$$

Reamintim că N_i şi N_K reprezintă numărul de particule existente pe nivelurile inferior şi respectiv superior. În expresia (V.13) nu s-a ţinut cont de pierderile de radiaţie prin difuzie. Nu s-a luat în consideraţie nici radiaţia ce se obţine prin emisie spontană. Nu luăm în discuţie, deocamdată, nici dependenţa de frecvenţă.

Viteza de micşorare a numărului de fotoni din fasciculul paralel ce se propagă între planele z şi z + Δz poate fi exprimată şi cu ajutorul intensităţii fasciculului în planele respective, adică:

$$-\frac{dn_{iK}}{dt} = [I(z) - I(z+\Delta z)]\frac{A}{h\upsilon_{iK}} \tag{V.14}$$

în care: $I(z)$- intensitatea fasciculului în planul z; $I(z+\Delta z)$- intensitatea fasciculului în planul (z + Δz); A – suprafaţa secţiunii transversale a fasciculului (se admite că fasciculul este omogen).

Din relaţiile (V.13) şi (V.14) găsim:

$$[I(z) - I(z+\Delta z)]\frac{A}{h\upsilon_{iK}} = B_{iK}\left(N_i - \frac{g_i}{g_k}N_K\right)\frac{I(z)}{c}. \tag{V.15}$$

Admiţând că avem de-a face cu variaţii infinit mici ale lui Δz, obţinem:

$$-\left(\frac{dI(z)}{dz}\right)\Delta z\frac{A}{h\upsilon_{iK}} = B_{iK}\left(N_i - \frac{g_i}{g_k}N_K\right)\frac{I(z)}{c}. \tag{V.16}$$

Luând în consideraţie şi ecuaţia (V.3) avem:

BCU IAŞI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

(V.17) $$\chi_v = B_{iK}\frac{N_i - \frac{g_i}{g_k}N_K}{A\Delta z}\cdot\frac{h\upsilon_{iK}}{c} = B_{iK}\left(N_i - \frac{g_i}{g_k}N_K\right)\frac{h\upsilon_{iK}}{c},$$

unde $N_i = \frac{N_i}{A\Delta z}$ şi $N_K = \frac{N_K}{A\Delta z}$ reprezintă numărul de sisteme raportate la unitatea de volum sau densităţile de populaţie ale nivelurilor energetice considerate.

Facem remarca că, de obicei, $N_i >> N_K$. În aceste condiţii coeficientul de absorbţie χ este pozitiv şi mediul considerat absoarbe radiaţia. Dacă sunt create condiţii pentru ca $N_K > N_i$, atunci coeficientul χ este negativ şi în ecuaţia (V.4) mărimea $-\chi z$ devine pozitivă la exponenţială. În aceste condiţii intensitatea fasciculului creşte odată cu creşterea distanţei pe care se propagă în mediu, în conformitate cu expresia:

(V.18) $$I(z) = I(0)e^{\beta z},$$

unde β este numit coeficient de amplificare a unui semnal optic slab şi este definit ca fiind egal cu:

(V.19) $$\beta = -\chi\ ,\ \chi < 0 \quad \text{sau} \quad \beta = B_{iK}\left(N_K\frac{g_i}{g_k} - N_i\right)\frac{h\upsilon_{iK}}{c}.$$

Avem, deci, de a face cu o amplificare a intensităţii fasciculului de radiaţii.

Acest fenomen de amplificare a intensităţii radiaţiei datorită emisiei forţate(stimulate) constituie procesul de bază care permite realizarea unui laser.

Procesul care determină realizarea condiţiei $N_K > N_i$ poartă denumirea de pompaj optic, iar starea fizică realizată se numeşte inversie de populaţie.

BCU IAŞI CENTRALA UNIVERSITARĂ LIBRARY

V.3 Realizarea inversiei de populație

Să considerăm un gaz care se găsește în condiții de echilibru termodinamic la temperatura camerei. În această situație distribuția sistemelor atomice (a particulelor) pe diferite stări energetice este dată de distribuția Boltzman care poate fi scrisă sub forma:

$$N_i = N_0 e^{-\frac{E_i}{KT}}, \tag{V.20}$$

unde N_i = numărul de particule în starea energetică superioară (excitată); N_0 - numărul de particule (atomi) în starea de bază; E_i - energia stării excitate, măsurată de la nivelul de energie al stării de bază; k – constanta lui Boltzman egală cu $1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Dacă considerăm gazul ales ca fiind un gaz atomic, atunci distribuția atomilor pe diferite stări energetice dată de legea lui Boltzman o putem reprezenta intuitiv ca în fig. V.2.

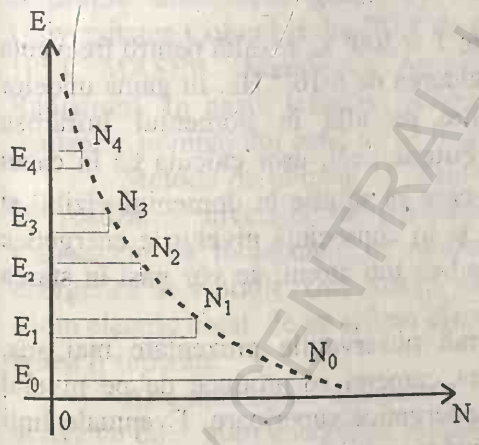


Fig. V.2 Distribuția Boltzman a particulelor pe diferite stări energetice discrete

Curba punctată din fig. V.2 reprezintă populațiile nivelurilor în cazul existenței unei distribuții continui a nivelurilor de energie.

Folosind relația (V.20) putem de asemenea să scriem raportul populațiilor a două stări energetice arbitrare ca fiind egal cu:

$$\frac{N_K}{N_i} = e^{-\frac{(E_K - E_i)}{KT}} = e^{-\frac{\Delta E_{iK}}{KT}} \tag{V.21}$$

Aici s-a considerat că nivelurile de energie sunt nedegenerate.

Prin urmare, dacă se cunoaşte numărul total de atomi şi numărul de stări energetice, pentru o temperatură dată putem să calculam numărul de

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atomi în fiecare stare energetică E_i dacă în prealabil este stabilit echilibrul termodinamic. Discuția ecuației (V.21) comportă două cazuri deosebite: a) $\Delta E << KT$ și b) $\Delta E >> KT$. În cazul temperaturilor înalte (a) $e^{-\frac{\Delta E}{KT}} \approx 1$ și rezultă că populația nivelului E_i aproape este egală cu cea a nivelului E_K. Dacă E_i este nivelul energetic de bază, atunci conform relației (V.21) stările atomice cu energii mult mai mici decât KT vor fi populate aproximativ la fel ca și starea de bază.

În cazul temperaturilor joase, $KT << (E_K - E_i)$, raportul N_K/N_i dat de relația (V.21) este foarte mic, de unde rezultă că pe nivelul energetic superior E_K nu se va găsi practic nici un atom (dacă investigația se face cu mijloace clasice).

Putem lua în discuție și cazul intermediar când $\Delta E = KT$, adică frecvența radiației rezultată în urma tranziției considerate satisface ecuația:

(V.22) $$h\upsilon_{iK} = kT.$$

Dacă temperatura camerei este T = 300^0 K, rezultă pentru frecvența calculată cu ajutorul relației (V.22) valoarea de $6 \cdot 10^{12}$ Hz. În gama undelor electromagnetice o asemenea radiație se află în domeniul infraroșu îndepărtat al spectrului $(\lambda = 50\mu m)$. Putem, deci, ușor calcula că în cazul când s-ar produce tranziții radiative care să se afle în domeniul vizibil și infraroșu apropiat, atunci $KT << \Delta E$ și în consecință nivelurile energetice superioare nu vor fi deloc populate (adică toți atomii se vor găsi în starea energetică fundamentală).

Datele experimentale confirmă observațiile prezentate mai sus, adică absorbția gazelor la temperatura camerei se produce de pe nivelul energetic fundamental, pe nivelurile energetice superioare. Eventuale linii de absorbție care să apară datorită unor tranziții între nivelurile energetice superioare nu s-au observat (cu mijloace clasice).

Dacă mărim temperatura gazului până la câteva mii de grade, se va modifica distribuția de echilibru a atomilor pe diferitele stări energetice, încât nivelurile de energie superioară vor fi mai populate decât anterior.

În spectrele de absorbție apar noi linii care se datorează unor tranziții între nivelurile de energie superioară.

Subliniem faptul că în condițiile existenței unui echilibru termodinamic niciodată populația nivelului superior nu va depăși pe cea a nivelului inferior. Dacă temperatura crește, $N_K \to N_i$ dar nu poate să-l depășească. În aceste condiții pentru a realiza inversia de populație este necesar ca atomii din mediul activ al laserului să fie excitați cu ajutorul unei surse exterioare de energie. În acest fel distribuția atomilor pe diferitele niveluri energetice va fi complet diferită față de aceea ce se realizează în condițiile existenței echilibrului termodinamic.

Dacă în mediul considerat se realizează inversia de populație, atunci poate să se producă amplificarea radiației luminoase prin intermediul emisiei forțate (stimulate).

Să analizăm în cele ce urmează unele chestiuni de principiu privind modul de realizare a inversiilor de populație atunci când mediilor active le asociem scheme energetice cu două, trei și patru niveluri de energie.

Un exemplu clasic de mediu activ cu două niveluri energetice îl constituie amoniacul gazos cu care s-a obținut primul maser la Universitatea Columbia din SUA de către Gordon, Zeiger și Townes în anul 1954. MASER (Microware Amplification by Stimulated Emission of Radiation). În cazul laserilor, schema cu două niveluri energetice pentru realizarea pompajului optic nu se folosește.

Metoda de pompaj în cazul maserului cu amoniac constă în aceea că realizarea inversiei de populație se face printr-un procedeu fizic. Cunoaștem că moleculele de amoniac pot să se găsească în două stări energetice de vibrație. Din această cauză ele se vor comporta diferit într-un câmp electric creat de un sistem electrostatic cvadrupolar și prin urmare vor putea fi separate.

Alte metode de realizare a inversiei de populație în cazul mediilor active cu două stări energetice nu pot fi aplicate deoarece conform relațiilor lui Einstein un gaz atomic poate să absoarbă o radiație electromagnetică numai atunci când marea majoritate a atomilor se găsesc în starea energetică inferioară.

Cu cât populația nivelului energetic superior se apropie de cea a nivelului inferior, cu atât mai dificil este de realizat pompajul. În condițiile

în care populațiile nivelurilor considerate devin egale, absorbția de radiație nu se mai produce. În acest fel reiese clar că nu putem să realizăm inversie de populație la un mediu activ cu două niveluri energetice printr-o metodă de pompaj optic (absorbție de radiație).

În cazul laserilor cu mediu activ solid explicarea realizării inversiei de populație se poate face cu ajutorul schemelor energetice cu trei și patru niveluri.

În 1956 Blombergen de la Universitatea Harvard – SUA a propus schema cu trei niveluri energetice pentru explicarea realizării pompajului optic când folosim ca mediu activ rubinul (Fig.IV- 3). În condiții normale populațiile particulelor pe diferite stări atomice reflectă legea lui Boltzman (Fig. V.3a) și absorbția de radiație se realizează prin trecerea sistemelor atomice de pe nivelul inferior E_o pe nivelul superior E_1.

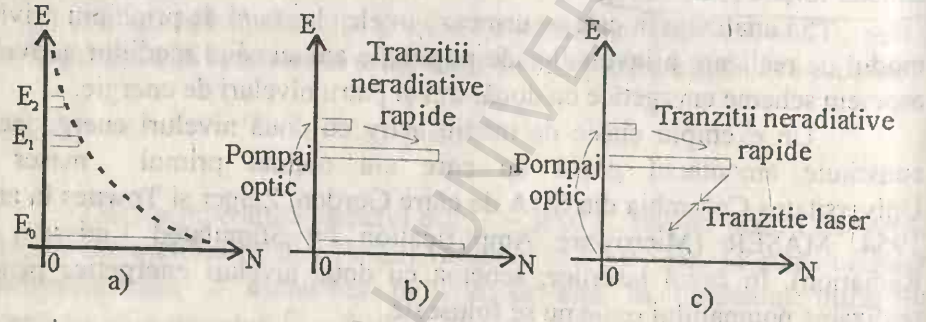


Fig. V.3. realizarea inversiei de populație cu ajutorul pompajului optic în cazul sistemului cu trei niveluri : a) Distribuția Boltzman în cazul absenței pompajului optic; b) O distribuție de neechilibru în cazul creșterii puterii pompajului optic; c) realizarea inversiei de populație în cazul folosirii unui pompaj optic de putere mare de pe nivelul inferior E_0 pe nivelul superior imediat următor E_1

Dacă însă asupra mediului trimitem o radiație intensă, de exemplu, de la niște lămpi cu xenon care funcționează în impulsuri, atunci datorită procesului de absorbție un număr mare de atomi pot trece pe nivelul energetic cel mai înalt (E_2), de unde spontan trec pe nivelul E_1 (Fig. V.3b). În condițiile în care intensitatea radiației ce realizează pompajul optic este

suficient de puternică există condiții ca populația nivelului E_1 să o depășească pe cea a nivelului de bază E_0 și în acest fel să se realizeze inversia de populație dorită (Fig.V. 3c). Pentru realizarea în condiții mai ușoare a acestei inversii de populații se impune ca tranziția spontană $E_2 \rightarrow E_1$ să fie foarte rapidă, adică timpul de viață al particulelor pe nivelul E_2 să fie foarte scurt, iar nivelul energetic E_1 să fie un nivel metastabil. Dacă sunt îndeplinite aceste două condiții atunci atomii din starea de bază trec foarte rapid pe nivelul E_1, iar diferența $N_0 - N_2$ se păstrează tot timpul la o valoare mare ceea ce asigură un randament bun fenomenului de absorbție a radiației, deci a efectuării pompajului optic.

Facem sublinierea că în cazul folosirii mediilor active în care inversia de populație se realizează prin intermediul doar a trei niveluri energetice sunt necesare puteri foarte mari de pompaj întrucât starea finală a tranziției laser este chiar starea de bază.

În continuare, să vedem cum stau lucrurile în cazul când pentru realizarea unei inversii de populații sunt implicate patru niveluri energetice (Fig. V.4).

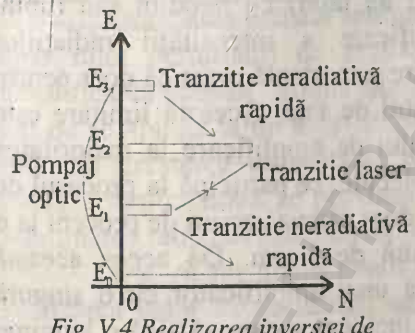


Fig. V.4 Realizarea inversiei de populație la un sistem cu patru niveluri

Din Fig. V.4 se vede că pompajul optic prin excitare face ca atomii din starea de bază E_0 să treacă pe cel mai înalt nivel energetic E_3, de unde printr-o tranziție spontană ajung în starea metastabilă E_2.

Populația nivelului metastabil E_2 crește foarte rapid odată pus în funcțiune pompajul optic. Pentru realizarea tranziției laser $E_2 \rightarrow E_1$ este necesar ca timpul de viață al particulelor excitate pe nivelurile E_3 și E_1 să fie foarte scurt, iar pe nivelul E_2 mare. În acest fel inversia de populație a nivelurilor E_1 și E_2 poate fi realizată pentru puteri de pompaj de

BCU IAȘI - CENTRALA UNIVERSITARĂ

valori medii, în orice caz de valori mult mai mici decât în cazul sistemelor cu trei niveluri energetice.

Subliniem încă faptul că populația nivelului de bază E_0 poate să fie destul de mare fiindcă această stare nu constituie nivelul inferior pentru tranziția laser.

Procedeele de realizare a pompajului optic sunt foarte diferite şi destul de complicate. Unele au la bază descărcările electrice, altele oxidări şi modificări ciclice ale presiunii şi temperaturii etc. Deseori, la realizarea pompajului nu participă doar trei sau patru niveluri, ci un număr mult mai mare între care se produc interacțiuni destul de complicate.

V.4 Legătura inversă optică. Rezonatorul laser

Am stabilit deja că există posibilitatea amplificării radiației optice la propagarea unei unde electromagnetice de frecvență potrivită printr-un mediu activ cu ajutorul emisiei forțate (stimulate). Am văzut că acest lucru se întâmplă la o singură trecere a fasciculului de radiații prin mediul considerat. Asemenea amplificatori de radiație se folosesc de obicei pentru creşterea intensității fasciculelor generate de laseri cu neodim sau rubin. Procedeul descris mai sus de amplificare a intensității radiațiilor electromagnetice de o anumită frecvență are importanță practică doar pentru câteva materiale ce se cunosc în momentul de față. Această limitare este impusă de faptul că mărimea coeficientului de amplificare la majoritatea mediilor active [sisteme atomice, ioni, molecule, ce participă la procesul de emisie forțată (stimulată)] este foarte mic, doar câteva zecimi de procent la o propagare a radiației optice pe o distanță de 1 cm. De aceea această amplificare este cam mică pentru crearea unui amplificator cu o singură parcurgere a mediului de către fasciculul incident şi care să aibă o lungime acceptabilă, rezonabilă.

Această limitare, a sistemelor laser, se înlătură folosind oglinzi ce obligă fasciculul să străbată de nenumărate ori mediul activ. De exemplu, dacă folosim o oglindă cu un factor de reflexie R_1=100% şi o alta cu un factor R_2= 98%, aşezate la o distanță oarecare una față de alta ce determină lungimea rezonatorului, fasciculul străbate o distanță prin mediul activ care poate fi de 50 de ori mai mare decât distanța dintre oglinzi. Prin urmare

chiar dacă amplificarea este mică pentru o singură trecere, amplificarea finală poate atinge valori considerabile.

Există şi sisteme laser care nu necesită folosirea unor oglinzi, dar mediile respective pot avea o amplificare suficientă pentru a crea la ieşire un fascicul de radiaţie parţial coerent cu o semilărgime a liniei mult mai îngustă decât semilărgimea liniei de emisie spontană.

Asemenea sisteme care folosesc medii cu inversie de populaţie, dar nu folosesc oglinzi, se numesc sisteme (medii) superemisive.

Să analizăm coeficientul de amplificare pentru o parcurgere de două ori a spaţiului rezonatorului de către fascicul, precum şi condiţiile de prag pentru obţinerea generării. Admitem că substanţa activă umple complet spaţiul dintre oglinzi.

În condiţiile în care laserul foloseşte oglinzi cu coeficienţi de reflexie foarte mari îl putem considera ca fiind nu un amplificator de radiaţie, ci un sistem care generează radiaţii. Aceste oglinzi cu coeficienţi de reflexie mari asigură legătura dintre fasciculul incident şi cel reflectat de oglindă, adică legătura inversă, formând un rezonator optic sau, cum i se mai spune, cavitate rezonantă optică. Acest rezonator asigură existenţa oscilaţiilor electromagnetice la frecvenţa corespunzătoare tranziţiei laser.

Din cauza emisiei spontane, în momentul când începe amplificarea apar mici perturbaţii de aceeaşi frecvenţă cu cea de rezonanţă. Însă amplificarea acestui zgomot din cauza emisiei spontane va dura atâta timp cât nu se ajunge la un nivel staţionar de intensitate a oscilaţiilor. Din acest moment creşterea intensităţii oscilaţiilor în rezonator încetează şi toată energia suplimentară ce provine de la emisia stimulată este folosită pentru menţinerea radiaţiei generată de laser.

Dar să nu uităm condiţia prealabilă ce trebuie îndeplinită pentru realizarea celor afirmate mai sus, adică realizarea inversiei de populaţie. Însă simpla existenţă a populaţiei nivelului superior mai mare decât a nivelului inferior nu-i suficientă. Trebuie acoperite toate pierderile de energie, inclusiv cea datorată prin radiaţia generată de laser în exterior.

Pentru a acoperi aceste pierderi este nevoie de o valoare minimă a coeficientului de amplificare, numit coeficient de amplificare de prag şi notat cu β_{prag}. La rândul său, coeficientul de amplificare de prag impune

existența unei inversii de populație minime, lucru ce rezultă imediat din relația:

(V.23) $$\beta = B_{iK}\left(N_K \frac{g_i}{g_k} - N_i\right)\frac{h\upsilon_{iK}}{c}.$$

Să găsim valoarea coeficientului de prag al amplificării pentru o parcurgere de două ori de către fascicul a lungimii rezonatorului.

Presupunem , de asemenea, că mediul activ umple complet spațiul dintre oglinzi, iar pompajul optic se realizează în mod continuu şi uniform. La propagarea fasciculului de la oglinda M_1 la oglinda M_2 intensitatea va creşte de la valoarea inițială I_0 până la cea finală I, după legea

(V.24) $$I_\nu = I_0(\nu)e^{+(\beta-\chi_l)L},$$

unde L – este lungimea rezonatorului (adică distanța dintre oglinzi); β - coeficientul de amplificare a semnalului slab; χ_l - distribuția de pierderi de energie de radiații pe unitate de lungime din cauza fenomenului de difuzie a luminii şi din cauza absorbției posibile de către componentele neactive ale mediului din interiorul cavității rezonante.

Intensitatea relativă a fasciculului, dată de raportul dintre intensitatea reflectată pe oglinda M_2 şi I_0, este egală cu:

(V.25) $$I_{relativa} = R_2 e^{(\beta-\chi_l)L},$$

unde R_2 - este factorul de reflexie al oglinzii M_2. Creşterea intensității relative a fasciculului după ce se reflectă de oglinda M_1 va fi dată de expresia:

(V.26) $$G = R_1 R_2 e^{2(\beta-\chi_l)L},$$

unde G – este coeficientul total al amplificării fasciculului laser pentru un ciclu (două reflexii), mărime care determină stabilitatea oscilațiilor în laser.

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Remarcăm că acest coeficient depinde exponențial de coeficientul de amplificare a semnalului slab β.

S-a stabilit că pentru $G>1$, fluctuațiile aleatorii (întâmplătoare) ale intensității radiației la frecvența de rezonanță a laserului cresc la fiecare ciclu de parcurgere a rezonatorului și astfel în rezonator se mărește numărul de oscilații. În cazul când $G<1$ oscilațiile în rezonator se sting (dispar). În această situație condițiile de prag pentru apariția efectului laser pot fi scrise sub forma.

(V.27) $$G = R_1 R_2 e^{2(\beta-\chi_l)L} = 1.$$

În cazul laserilor care generează în mod continuu, coeficientul de amplificare al semnalului slab, în momentul când se pune în funcțiune sistemul ce asigură pompajul optic, capătă pe loc valori care depășesc cu mult nivelul de prag, iar după aceea scade până la nivelul β_{prag}. Pentru a înțelege cele afirmate vom presupune că la un coeficient de amplificare mai mare decât unitatea (coeficient ce corespunde parcurgerii de către radiație a unui singur ciclu) densitatea de energie crește, iar dacă coeficientul de amplificare este mai mic decât unitatea, atunci densitatea de energie se micșorează.

Ținând cont de presupunerea făcută, rezultă că în rezonator energia se va stabili la un nivel staționar doar dacă $G=1$.

În consecință și puterea radiației laser va căpăta, de asemenea, o valoare staționară. Prin urmare coeficientul de amplificare a semnalului slab va căpăta o valoare de regim staționar doar dacă devine egal cu mărimea coeficientului de amplificare de prag. O asemenea "înghețare" a coeficientului de amplificare la valoarea coeficientului de amplificare de prag poartă denumirea de saturarea coeficientului de amplificare.

Coeficientul de amplificare a semnalului slab necesar pentru întreținerea generării laserului în mod continuu depinde atât de unele componente din mediul activ (ex. χ_l), cât și de unele mărimi care sunt determinate de constructor, cum ar fi: R_1, R_2 și L.

Logaritmând ambele părți ale ecuației (V.27) obținem:

(V.28) $$\beta_{prag} = \chi_l + \frac{1}{2L}\ln\frac{1}{R_1 R_2} = \chi_l + \chi_0 .$$

În această ecuație am notat:

χ_l - pierderile în rezonator din cauza difuziei şi absorbției din mediul activ

χ_0 - pierderile de energie datorate radiației laser la ieşirea din rezonator

Deci, dacă radiația generată de laser o considerăm tot ca o pierdere, atunci condiția ca un laser să genereze în mod continuu o putem formula în felul următor: amplificarea trebuie să fie numeric egală cu suma tuturor pierderilor din laser.

Relația (V.23) ne arată că β depinde nu numai de diferența dintre populațiile nivelurilor între care se produce tranziția laser, ci şi de proprietățile specifice mediului activ, adică de probabilitatea de tranziție B_{iK}, iar limitele între care se poate modifica β sunt destul de largi.

În aceste condiții, dacă mediul activ are un coeficient de amplificare mare, putem destul de uşor să satisfacem condițiile ce se impun pentru ca laserul să genereze radiație coerentă. În acest caz nici ajustarea oglinzilor rezonatorului nu este aşa de critică. Cu alte cuvinte pierderile de energie pot fi mari, deoarece mărimea coeficientului de prag al amplificării este mare. Altfel stau lucrurile când mediul activ are un coeficient de amplificare mic. În acest caz sunt necesare oglinzi cu un factor de reflexie foarte mare, iar pierderile de orice fel să fie minime. Ca laserul să genereze se impune o centrare foarte bună a oglinzilor rezonatorului.

Nu trebuie, de asemenea, confundat coeficientul de amplificare mare al unor medii active cu randamentul unui laser. Randamentul unui laser este determinat de raportul dintre energia radiației laser la ieşire şi energia ce se cheltuieşte la pompaj.

De exemplu, laserul cu CO_2 posedă atât un randament mare (5%-35%) cât şi un coeficient de amplificare a semnalului slab mare. În schimb laserul cu argon, deşi posedă un coeficient de amplificare β mare,

$\eta = \frac{E_{rad\ laser\ ieşire}}{E\ la\ pompaj}$

BCU KRAKOW UNIVERSITY LIBRARY

randamentul laserului este foarte scăzut (de la 0,001% până la 0,1%).

Există şi laseri care au două neajunsuri: coeficientul de amplificare mic şi randament, de asemenea, mic.

Randamentul unui laser depinde de eficiența transformării energiei de pompaj în realizarea inversiei de populație. Totuși, laserii prezentați funcționează după o schemă cu patru niveluri. În figura 1a, este arătat cel mai eficient laser din cei trei, deoarece aproximativ toată energia de pompaj $h\upsilon_p$ se transformă în energia transportată de radiație laser.

În figura V.5(.2b), eficiența este mai mică decât cea din figura V.5(1a), fiindcă energia tranziției laser reprezintă doar o mică parte din energia după care se realizează pompajul. Eficiența schemei din fig. V.5(1c) este mai mică decât a schemei din figura V5(.2b), deoarece o mare parte din energia de pompaj trece în radiații ce nu sunt generate de laser.

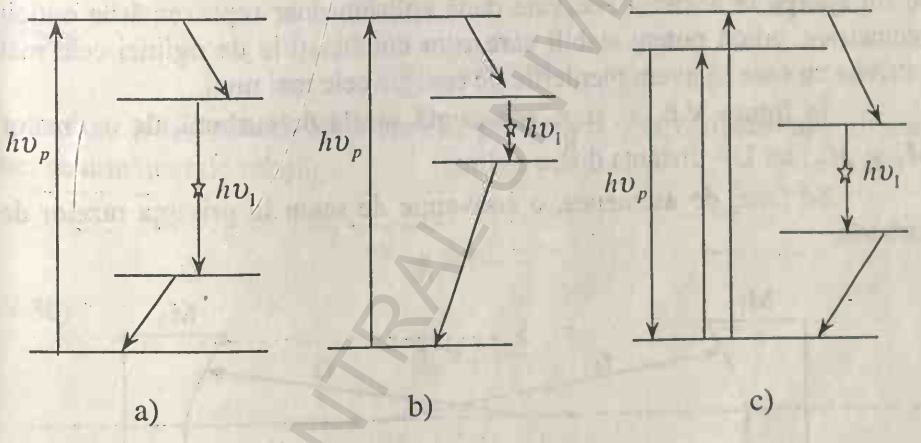


Fig. V.5 Scheme energetice de principiu

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.5 Formarea fasciculului laser. Condiția de stabilitate

În reprezentările teoretice se admite că fasciculul ce se propagă între oglinzile rezonatorului este foarte bine colimat. Totuşi şi un fascicul absolut colimat nu se poate menține mult timp în interiorul unui rezonator alcătuit din oglinzi de dimensiuni finite din cauza efectelor de difracție. În acest fel o parte din radiația care umple rezonatorul difuzează pe la marginea oglinzilor. Această radiație difuzată nu mai participă la procesul de emisie stimulată şi constituie o parte din pierderi. De fapt, în realizarea unor laseri este necesar de a exclude complet tot felul de scurgeri de energie.

În privința pierderilor prin efecte de difracție, acestea pot fi micşorate dacă se folosesc oglinzi sferice cu rază de curbură mare [Fig.V.6]. Descrierea influenței curburii oglinzilor asupra condițiilor de generare ale unui laser se poate face aplicând o teorie a difracției foarte exactă. Însă putem ajunge la aceleaşi rezultate dacă aplicăm doar reprezentările opticii geometrice, adică putem stabili care sunt combinațiile de oglinzi cele mai potrivite cu care să avem pierderile de energie cele mai mici.

În figura V.6, r_1 şi r_2 reprezintă razele de curbură ale oglinzilor M_1 şi M_2, iar L – distanța dintre oglinzi.

Se face, de asemenea, o convenție de semn în privința razelor de curbură.

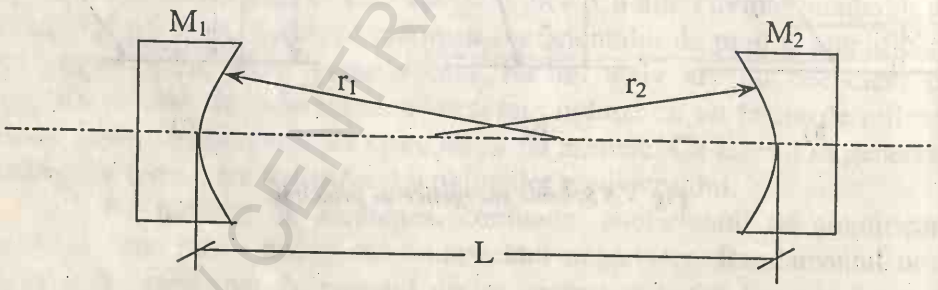


Fig. V.6 Rezonatorul optic format din două oglinzi sferice

Dacă centrele de curbură se găsesc pe axa optică a rezonatorului şi în interiorul rezonatorului atunci razele de curbură le vom considera pozitive. În caz că centrele de curbură vor fi în afara rezonatorului, atunci

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

razele de curbură corespunzătoare vor fi negative. În cazul oglinzilor din figura V.6, ambele raze de curbură sunt pozitive.

Să considerăm un fascicul paraaxial ce se propagă în interiorul rezonatorului. Dacă acest fascicul rămâne timp îndelungat în apropierea axei optice a rezonatorului, atunci un astfel de rezonator va fi caracterizat de nişte pierderi mici de radiaţie.

Din contra, dacă fasciculul paraaxial după un număr de reflexii pe oglinzile rezonatorului se depărtează de axa acestuia şi îl părăseşte, atunci un astfel de rezonator va prezenta pierderi mari.

Făcând o astfel de analiză pentru L, r_1 şi r_2 arbitrare, se poate stabili în ce condiţii pierderile sunt minime. S-a găsit că trebuie îndeplinită aşa numita condiţie de stabilitate (adică se impune condiţia ca raza, unda electromagnetică, să rămână în interiorul rezonatorului) care poate fi scrisă sub forma unei inegalităţi:

(V.29) $$0 < q_1 q_2 < 1$$

în care q_1 şi q_2 poartă denumirea de parametrii q ai rezonatorului şi sunt daţi de următoarele relaţii:

(V.30) $$q_1 = 1 - \frac{L}{r_1}$$
$$q_2 = 1 - \frac{L}{r_2}.$$

Evident, q_1 se referă la oglinda M_1 şi q_2 la oglinda M_2.

Dacă rezonatorul este astfel construit încât să satisfacă inegalitatea (V.29), atunci razele paraaxiale rămân în apropierea axei optice chiar după un număr foarte mare de reflexii.

Un astfel de rezonator poartă denumirea de rezonator stabil.

Din contra, dacă

(V.31) $$q_1 q_2 < 0 \text{ sau } q_1 q_2 > 1,$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

atunci rezonatorul va fi nestabil şi după multe reflexii fasciculul care iniţial era paraaxial se va îndepărta de axă. Dacă $q_1 q_2 = 0$ sau 1, atunci laserul se găseşte la graniţa dintre starea stabilă şi nestabilă.

În încheierea acestui paragraf subliniem încă un lucru foarte important. Spectrul radiaţiei laser nu seamănă cu linia de emisie spontană a aceluiaşi mediu. Există două cauze care determină această diferenţă. Una se datorează influenţei rezonatorului şi a doua se datorează influenţei amplificării asupra spectrului radiaţiei. Din cele prezentate până acum putem să aducem argumente doar pentru înţelegerea influenţei amplificării asupra radiaţiei laser.

La trecerea luminii prin mediul activ în care este realizată inversia de populaţie, intensitatea spectrală a radiaţiei se modifică după legea

(V.32) $$I(\upsilon, z) = I(\upsilon, 0) e^{\beta(\upsilon) z}.$$

Evident, coeficienţii de absorbţie χ şi coeficientul de amplificare a semnalului slab β depind de frecvenţă. O expresie mai generală a coeficientului de amplificare β se scrie sub forma:

(V.33) $$\beta = B_{iK}\left(N_K \frac{g_i}{g_k} - N_i\right)\frac{h\upsilon_{iK}}{c} f(\upsilon),$$

unde $f(\upsilon)$ - este o funcţie care determină forma liniei spectrale. Introducând relaţia (V.33) în (V.32) găsim:

(V.34) $$I_\upsilon(\upsilon, z) = I_\upsilon(\upsilon, 0) e^{B_{iK}\left(N_k \frac{g_i}{g_k} - N_i\right)\frac{h\upsilon_{iK}}{c} f(\upsilon) z}.$$

Se vede deci că intensitatea spectrală a radiaţiei $I_\upsilon(\upsilon, z)$ depinde exponenţial de forma liniei spectrale, $f(\upsilon) \triangleright 0$ şi datorită acestui lucru funcţia $I(\upsilon, z)$ care descrie intensitatea radiaţiei amplificate va scădea mult

BCU Cluj / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

mai repede decât $I(\upsilon,0)$, în a cărei expresie nu intră la exponențială nici o funcție care să depindă de forma liniei spectrale.

Din această cauză lărgimea liniei laser va fi mult mai mică decât lărgimea liniei de emisie spontană. Acest efect este cunoscut sub denumirea de "micşorarea lărgimii spectrale" şi este unul din criteriile ce se folosesc pentru a şti dacă în mediul activ are sau nu loc fenomenul de generare de radiații laser.

V.6 Modurile longitudinale de oscilație ale radiației laser

Dacă se analizează radiația emisă de un laser cu ajutorul unui interferometru Fabry-Perot, atunci constatăm că radiația constă dintr-un şir de frecvențe discrete (de fapt linii spectrale foarte înguste) şi nu numai dintr-o linie spectrală largă. Pentru a înțelege de ce se întâmplă aşa este necesar să analizăm influența oglinzilor asupra radiației din interiorul rezonatorului laser.

Rezonatorul optic al laserului are, în general, foarte mici pierderi şi prin urmare îi putem asocia ca oricărui rezonator un factor de calitate foarte înalt. Am stabilit deja că în condițiile în care pierderile sunt mai mici decât amplificarea mediului activ, atunci se ajunge la valoarea de prag pentru coeficientul de amplificare şi începe să se producă generarea. Dar valori mari pentru factorul de calitate, Q, nu putem avea pentru toate frecvențele în limitele lărgimii liniei radiației laser. Numai pentru unele frecvențe sunt satisfăcute condițiile de rezonanță, analoge, de fapt, condițiilor de la interferența multiplă din interferometrul Fabry-Perot pentru a obține maxime de intensitate. Este clar, deci, că spectrul radiației laser nu va semăna cu cel al unei linii de emisie spontană.

Condițiile necesare pentru a obține un factor de calitate înalt pentru laser le putem stabili dacă analizăm o undă luminoasă plană de o anumită frecvență, ce se propagă după o direcție normală între două oglinzi paralele.

O undă electromagnetică ce porneşte dintr-un punct oarecare al rezonatorului şi se reflectă pe ambele oglinzi parcurge un drum egal cu 2L. Modificarea fazei la parcurgerea acestuia va fi egală cu:

(V.35) $$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} 2L = \frac{4\pi L}{\lambda}.$$

Aici s-a considerat că indicele de refracție al mediului activ este egal cu unitatea.

Dacă faza undei reflectate diferă cu 180^0 de faza undei incidente, evident câmpul electric rezultant şi prin urmare şi energia în rezonator vor fi egale cu zero. Radiația stimulată nu va apărea nici dacă există realizată pentru început o inversie de populație suficientă pentru generarea laserului. Rezultă deci că vor fi amplificate doar radiațiile de o anumită frecvență pentru care faza undei incidente coincide cu faza undei reflectate cu o precizie de un număr întreg de 2π, adică

(V.36) $$\Delta\varphi = 2\pi K,$$

unde K este un număr întreg.

În acest fel densitatea de energie ce se creează este suficientă pentru ca să determine efectul de emisie stimulată corespunzătoare frecvenței pentru care sunt îndeplinite condițiile prezentate. Deci, din cauza reflexiilor multiple, energia în rezonator creşte mereu.

Dacă oscilațiile undelor electromagnetice din rezonator sunt în fază atunci rezonatorul posedă un factor de calitate înalt. Egalând (V.35) şi (V.36) găsim:

(V.37) $$L = K\frac{\lambda}{2},$$

unde K este un număr întreg. Numai pentru radiațiile a căror lungimi de undă satisfac condiția (V.37) sunt îndeplinite condițiile de rezonanță. "K" ia valori de obicei mari. De exemplu, dacă lungimea de undă a radiației este λ=500 nm şi distanța dintre oglinzile rezonatorului L=25 cm, rezultă pentru K valoarea de 10^6. Cum K poate fi oricare din numerele întregi, rezultă că există o mulțime de lungimi de undă în interiorul liniei dată de tranziția laser pentru care câmpul undei incidente coincide cu cel al undei reflectate.

Fiecare sistem de astfel de câmpuri poartă denumirea de moduri de oscilație longitudinală sau axială a rezonatorului. Dacă exprimăm aceste moduri în funcție de frecvență avem:

(V.38) $$\upsilon = K\frac{c}{2L}$$

sau încă, frecvența fiecărui mod de oscilație poate fi scrisă astfel:

(V.39) $$\upsilon_K = K\frac{c}{2L}.$$

Deci, repetăm, pentru aceste frecvențe sunt îndeplinite condițiile de rezonanță.

Diferența dintre frecvențele a două moduri de oscilație vecine este:

(V.40) $$\Delta\upsilon = \upsilon_{K+1} - \upsilon_K = \frac{c}{2L}.$$

Se observă că diferența coincide cu domeniul de dispersie al unui interferometru Fabry-Perot care are distanța dintre plăci egală cu 2L.

Dacă L=25 cm, rezultă pentru $\Delta\upsilon$ valoarea:

(V.41) $$\Delta\upsilon = 6\cdot 10^8 s^{-1} = 600MHz.$$

Se cunoaşte că majoritatea liniilor laser sunt mai largi de 600 MHz şi prin urmare pe lărgimea liniei se găsesc foarte multe moduri de oscilație (...K-2, k-1, K, K+1, K+2, ...). Cele prezentate până acum sunt prezentate schematic în fig.V.7.

Precizăm, de asemenea, că o funcționare stabilă a laserului are loc numai la acele linii cuprinse în limitele semnalului tranziției laser pentru care sunt îndeplinite condițiile de rezonanță şi prin urmare radiația laser va conține un şir discret de frecvențe care au intervalul dintre ele egal cu $\frac{c}{2L}$. Aceste

BCU IAŞI CULTURA UNIVERSITY LIBRARY

frecvențe sunt frecvențele modurilor longitudinale de oscilație ale fasciculului laser.

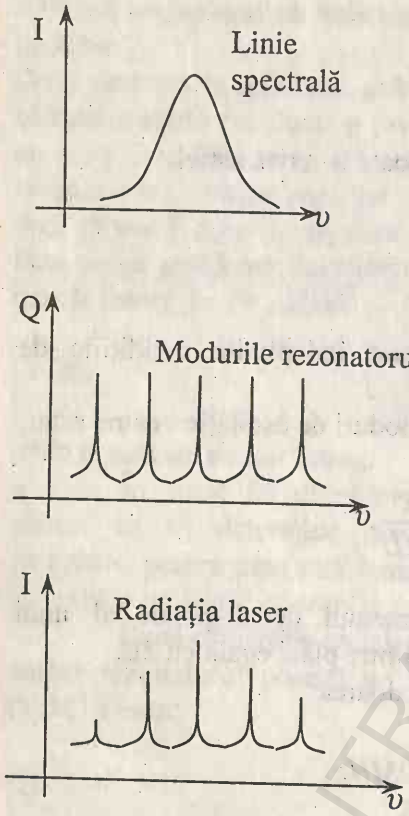


Fig. V.7 Spectrul radiației laser

Dintre caracteristicile rezonatorului optic revenim în primul rând la factorul de calitate al rezonatorului Q. Acest factor de calitate îl putem defini și în modul următor:

$$Q = \frac{\omega}{2\pi} \frac{\text{Energia disponibilă (de rezervă)}}{\text{Energia ce se pierde într-o perioadă}}.$$

Subliniem faptul că pentru un circuit oscilant ce conține o capacitate, un rezistor și o inductanță, factorul de calitate Q poate fi de ordinul a câtorva sute. În schimb factorul de calitate al unui rezonator laser atinge valori de Q ~ 10^5-10^6. Rezonatorii cu un factor de calitate mare au proprietatea că asigură o conservare foarte bună a energiei. În plus aceștia asigură un semnal cu o semilărgime mică. Un rezonator cu un factor de calitate mic va da un semnal cu semilărgime mare. Relația dintre factorul de calitate și semilărgimea liniei se poate scrie într-o formă simplă sub forma:

$$Q = \frac{\text{Frecventa de rezonanta}}{\text{Semilargimea liniei}} = \frac{\upsilon}{\Delta\upsilon}. \qquad \text{(V.42)}$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

V.7 Punerea în evidență a tipurilor de moduri de oscilație ale radiației laser

Componentele modurilor de oscilație pot fi puse în evidență cu ajutorul unei instalații în componența căreia intră un interferometru Fabry-Perot. Schema instalației este prezentată în fig.V.8.

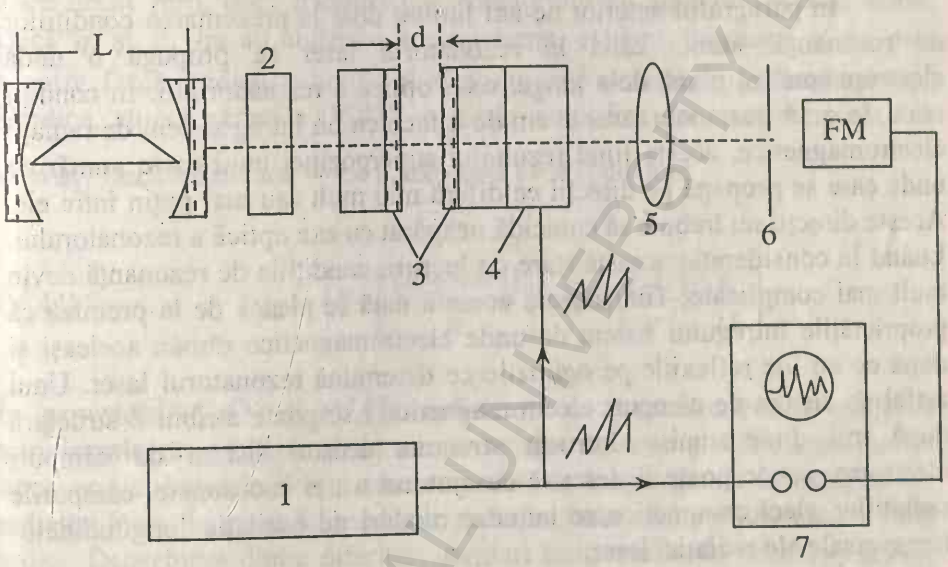


Fig. V.8. Schema instalației experimentale pentru punerea în evidență a modurilor longitudinale de oscilație a radiației laser: 1-generator de alimentare; 2-filtru cu bandă îngustă de trecere; 3-interferometrul Fabry-Perot; 4-traductor piezoelectric; 5-lentilă de focalizare; 6-diafragmă; 7-osciloscop

Traductorul piezoelectric permite o modificare foarte fină a distanței dintre plăcile interferometrului și în consecință se asigură o putere mare de rezoluție. Dispozitivul interferențial formează câte un sistem de franje de interferență pentru fiecare mod de oscilație a radiației laser. Modificând fin distanța dintre plăci, putem aduce succesiv pe catodul fotomultiplicatorului maxime succesive ale centrelor inelelor de interferență multiplă pentru

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

fiecare mod de oscilație în parte. Rezultatul îl obținem pe ecranul osciloscopului.

V.8 Modurile de oscilație longitudinalo-transversale ale radiației laser

În paragraful anterior ne-am limitat doar la prezentarea condițiilor de rezonanță, atunci când în rezonatorul laser se propagă o undă electromagnetică plană de-a lungul axei optice a rezonatorului. În condiții reale, în orice rezonator laser avem de-a face cu un întreg sistem de radiații electromagnetice, acesta fiind rezultatul superpoziției unui mare număr de unde care se propagă pe direcții ce diferă mai mult sau mai puțin între ele. Aceste direcții nu trebuie să coincidă neapărat cu axa optică a rezonatorului. Luând în considerație această stare de lucruri, condițiile de rezonanță devin mult mai complicate. Totuși și de această dată se pleacă de la premiza că proprietățile întregului sistem de unde electromagnetice rămân aceleași și după ce au loc reflexiile pe oglinzile ce determină rezonatorul laser. Unui astfel de sistem de câmpuri electromagnetice i se poate atribui o structură după trei dimensiuni. Întrucât structura acestui sistem de câmpuri electromagnetice poate fi descrisă cu ajutorul a trei coordonate, câmpurile radiațiilor electromagnetice se numesc moduri de oscilație longitudinalo-transversale ale radiației laser.

În aceste condiții nu mai putem caracteriza un mod de oscilație numai cu ajutorul unui singur parametru K, deoarece în afară de modul longitudinal de oscilație mai există și moduri de vibrație transversale. Folosind teoria difracției radiațiilor electromagnetice se poate determina distribuția intensităților de câmp electric ale radiațiilor ce se propagă în rezonator și satisfac condițiile de rezonanță. De aici pot fi găsite frecvențele modurilor de oscilație .

Trecând direct la rezultatele obținute în urma aplicării teoriei difracției undelor electromagnetice într-un astfel de rezonator, frecvența radiației laser în funcție de parametrii q_1 și q_2 ai rezonatorului și de parametrii m și n asociați modurilor de vibrație transversală este dată de relația:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(V.43) $$\upsilon_{mnk} = \left\{k + \left[\frac{(m+n+1)\arccos\sqrt{q_1 q_2}}{\pi}\right]\right\}\left(\frac{c}{2L}\right),$$

unde k, m şi n sunt numere întregi. Se remarcă că produsul $q_1 q_2$ este mai mare decât zero, dacă parametrii rezonatorului au amândoi acelaşi semn. Dacă q_1 şi q_2 nu au amândoi acelaşi semn, evident, produsul $q_1 q_2$ este negativ. Dacă rezonatorul optic al laserului este alcătuit din oglinzi aproape identice, atunci expresia (V.43) se poate simplifica deoarece în acest caz $q_1 = q_2$. Dacă luăm încă $\frac{L}{r} << 1$, expresia (V.43) devine:

(V.44) $$\upsilon_{mnk} \approx \left\{k + \left[\frac{(m+n+1)}{\pi}\right]\arccos\sqrt{\frac{2L}{r}}\right\}\left(\frac{c}{2L}\right).$$

În expresiile (V.43) şi (V.44) indicii m şi n caracterizează modurile transversale de oscilaţie şi de aceea se mai numesc şi indicii modurilor transversale. Indicele K este asociat modurilor longitudinale de oscilaţie ale radiaţiei laser. În acest fel modurile radiaţiei laser sunt caracterizate de trei indici. Deosebirea dintre diferitele moduri transversale de oscilaţie se face deosebit de greu doar cu ajutorul indicilor m şi n, deoarece la aceleaşi valori ale indicilor m şi n corespund mai multe moduri de oscilaţie longitudinale.

Modurile de vibraţie se notează cu literele TEM_{mnk}, unde TEM înseamnă o undă electromagnetică cu oscilaţii pe o direcţie perpendiculară pe direcţia de vibraţie a câmpului electromagnetic din modul longitudinal. Această undă electromagnetică este compusă din intensităţi de câmp electric cu vectorii orientaţi perpendicular pe direcţia de propagare a undei. Pentru dimensiuni geometrice rezonabile ale unui laser, indicele k ia valori foarte mari. Găsirea valorii exacte a lui k nu este un lucru uşor şi nici nu prezintă interes. Mărimile m şi n sunt mici şi pot fi determinate pentru radiaţia laser. Din cauza valorii mari a lui k de multe ori un mod de vibraţie se scrie simplu TEM_{mn}. Frecvent este important de ştiut câte moduri longitudinale

BCU IAŞI

cu diferite valori ale lui k conține spectrul radiației laser. Merită să subliniem și faptul că numărul modurilor de oscilație longitudinale determină întreaga lungime a spectrului radiației laser.

Structura modală (de moduri) a radiațiilor laser, adică numărul și caracterul modurilor în spectrul radiației laser, este importantă atunci când vrem să testăm posibilitățile folosirii radiației laser. De exemplu, unele moduri transversale de oscilație au o mare împrăștiere și deranjează în cazurile când vrem să focalizăm fascicolul laser într-un punct. Modurile de oscilație sunt importante și necesare pentru lămurirea altor probleme deoarece tocmai totalitatea tipurilor de oscilații ale câmpului electromagnetic, ce se repetă în rezonator, cu aceleași proprietăți, determină gradul înalt de coerență temporală și spațială a radiației laser.

V.9 Model teoretic pentru tratarea modurilor de oscilație ale radiației laser

În paragraful precedent s-a considerat un fascicul paraaxial ce se propagă în imediata vecinătate a axului optic al rezonatorului laser. În această aproximație s-a folosit doar modelul undei plane al radiațiilor electromagnetice.

În condiții reale, fasciculul laser în interiorul rezonatorului se propagă după direcții diferite care pot forma diverse unghiuri cu axa optică a acestuia. În această situație modelul teoretic se bazează pe ecuațiile lui Maxwell care pot fi scrise sub forma:

$$\nabla\times\vec{E}=-\frac{\partial\vec{B}}{\partial t}\ \text{(I)};\qquad \nabla\times\vec{B}=\mu_0\varepsilon_0\frac{\partial\vec{E}}{\partial t}\ \text{(III)}$$

(V.45)

$$\nabla\times\vec{E}=-\frac{\rho}{\varepsilon_0}\ \text{(II)};\qquad \nabla\times\vec{B}=0\qquad \text{(IV)},$$

în care $\vec{E}$ și $\vec{B}$ reprezintă vectorii intensitate câmp electric și respectiv inducție magnetică ai radiației electromagnetice; ρ = densitatea de sarcini electrice legate; ε_0 - permitivitatea vidului; μ_0 - permeabilitatea magnetică a

BCU IAȘI / CENTRUL UNIVERSITAR LIBRARY

vidului.

Din ecuațiile I și III ale lui Maxwell se obține ecuația de propagare a undelor electromagnetice în vid scrisă sub forma:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0. \qquad \text{(V.46)}$$

Soluția acestei ecuații diferențiale o alegem de forma:

$$\overrightarrow{E(r)} = \overrightarrow{E_0(r)} e^{i\left(\omega t + \vec{k}\vec{r}\right)}, \qquad \text{(V.47)}$$

în care: $\overrightarrow{E_0(r)}$ este amplitudinea vectorului intensitate câmp electric; ω - pulsația acestui câmp; $\vec{k}$ - vectorul de undă; $\vec{r}$ - distanța pe care se propagă unda după ce a fost emisă.

În cele ce urmează vom prezenta pe scurt teoria elaborată de Schalow și Townes în anul 1958, teorie ce explică existența diferitelor moduri de oscilație ale radiației laser. În acest scop, autorii menționați au comparat un rezonator optic închis, realizat din pereți metalici supraconductori cu un rezonator laser deschis. Schema rezonatorului optic închis, de formă paralelipipedică, este prezentată în Fig. V.9.

Radiația emisă de un sistem atomic aflat în punctul P (x,y,z) se propagă în toate direcțiile posibile. În modelul de rezonator din Fig. V.9 se consideră că pereții acestuia sunt perfect reflectatori (factor de reflexie R% = 100).

În aceste condiții în rezonator se formează un sistem de unde staționare cu o structură spațială complexă. Prin urmare mărimea vectorului intensitate câmp electric rezultant va avea valori diferite în puncte diferite din interiorul rezonatorului, adică:

$$\begin{aligned} E_x &= E_x(x,y,z); & E_{ox} &= E_{ox}(x,y,z) \\ E_y &= E_y(x,y,z); & E_{oy} &= E_{oy}(x,y,z) \\ E_z &= E_z(x,y,z); & E_{oz} &= E_{oz}(x,y,z) \end{aligned} \qquad \text{(V.48)}$$

BCU IASI / UNIVERSITY LIBRARY

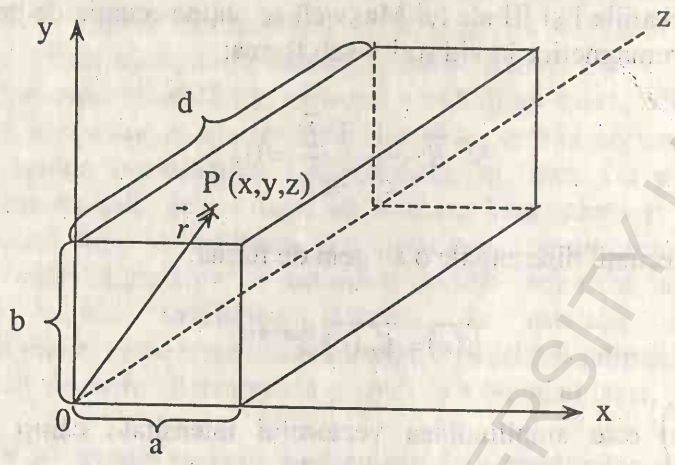


Fig. V.9 Rezonator optic cu pereți supraconductori

Derivând de două ori în raport cu timpul ecuația (V.47) şi introducând în ecuația (V. 46), obținem:

(V.49)
$$\nabla^2 E_0(r) + \frac{\omega^2}{c^2} E_0(r) = 0$$

Dezvoltând laplasianul avem:

(V.50)
$$\frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_{ox} = 0$$
$$\frac{\partial^2 E_{oy}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_{oy}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_{oy}}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_{oy} = 0 .$$
$$\frac{\partial^2 E_{oz}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 E_{oz}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 E_{oz}}{\partial z^2} + \frac{\omega^2}{c^2} E_{oz} = 0$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Rezolvarea ecuațiilor diferențiale din (V.50) este identică. Să rezolvăm pentru început prima ecuație din setul de trei din (V.50).
Soluția ecuației poate fi căutată sub forma:

(V.51) $$E_{ox}^{(2)} = E_{ox}(x,y,z) = X(x)\cdot Y(y)\cdot Z(z).$$

Introducem soluția (V.51) în ecuația (V.50) şi avem:

$$\frac{\partial E_{ox}}{\partial x} = \frac{\partial X(x)}{\partial x} Y(y)\cdot Z(z)$$

$$\frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial x^2} = Y(y)\cdot Z(z)\cdot \frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial y^2} = X(x)\cdot Z(z)\cdot \frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2}$$

$$\frac{\partial^2 E_{ox}}{\partial z^2} = Y(y)\cdot X(x)\cdot \frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2}$$

$$\frac{\cancel{Y}(y)\cancel{Z}(z)}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{\cancel{X}(x)\cancel{Z}(z)}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{\cancel{X}(x)\cancel{Y}(z)}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k^2\cancel{X}(x)\cancel{Y}(y)\cancel{Z}(z) = 0$$

(V.52) $$\frac{1}{X(x)}\frac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{Z(z)}\frac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k^2 = 0.$$

În conformitate cu (V.49), din ecuația (V.52) trebuie să rezulte ecuațiile:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(V.53)
$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 X(x)}{\partial x^2} + k_x^2 X(x) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 Y(y)}{\partial y^2} + k_y^2 Y(y) = 0 \\ \dfrac{\partial^2 Z(z)}{\partial z^2} + k_z^2 Z(z) = 0 \end{cases},$$

cu condiția ca:

(V.54)
$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}.$$

Soluțiile ecuațiilor (V.53) pot fi de forma:

(V.55)
$$\begin{cases} X(x) = A_1 \sin(k_x x + \varphi_x) \\ Y(y) = A_2 \sin(k_y y + \varphi_y) \\ Z(z) = A_3 \sin(k_z z + \varphi_z) \end{cases}$$

Să presupunem pereții cavității rezonante paralelipipedice ca fiind perfect conductori. Densitatea de curent, datorată componentei câmpului electric tangentă la perete, poate fi egală cu:

$$\vec{j} = \sigma \overrightarrow{E_t}.$$

La pereții perfect conductori, σ, adică conductivitatea electrică, este ∞, deci suntem obligați să considerăm $E_t = 0$, fiindcă o densitate de curent $\vec{j} = \infty$ nu ar avea sens fizic. În acest caz putem scrie:

$$E_{ox}(x,0,z) = E_{ox}(x,b,z) = E_{ox}(x,y,0) = E_{ox}(x,y,d) = 0.$$

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Deci:

$Y(0)=0$, adică $\varphi_y=0$; $k_x a=m\pi$

$Y(b)=0$, de unde rezultă $k_y y=n\pi$

$Z(z)=0$, adică $\varphi_z=0$

$Z(d)=0$, de unde avem: $k_z d=q\pi$.

Dar, întrucât se consideră densitatea de sarcină $\rho=0$, atunci $divE_0=0$. De aici obținem condițiile la limită:

(V.56) $$\left|\frac{dX(x)}{dx}\right|_{x=0}=\left|\frac{dX(x)}{dx}\right|_{x=a}=0.$$

Aplicând condiția (V.56) ecuațiilor (V.55) avem:

$A_1 k_x\cos\varphi_x=0$, pentru $x=0$ rezultă: $\varphi_x=\frac{\pi}{2}$

$A_1 k_x\cos(k_x a+\varphi_x)=0$.

De aici, rezultă: $\varphi_x=\frac{\pi}{2}$ şi $(k_x a+\frac{\pi}{2})=(2m+1)\frac{\pi}{2}$.

Se găseşte imediat că: $k_x a=m\pi$.

Ţinând cont de condiția de limită (V.56), găsim pentru E_{ox}, dată de (V.51), expresia:

(V.57) $$E_{ox}=A_x\cos\left(\frac{m\pi}{a}x\right)\sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right)\sin\left(\frac{q\pi}{d}z\right),$$

în care am notat $A_x=A_1A_2A_3$.

În mod asemănător, obținem pentru celelalte componente expresiile:

BCU IAŞI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(V.58) $$E_{oy} = A_y \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right)\cos\left(\frac{n\pi}{b}y\right)\sin\left(\frac{q\pi}{d}z\right),$$

(V.59) $$E_{oz} = A_z \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right)\sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right)\cos\left(\frac{q\pi}{d}z\right).$$

Relațiile (V.57), (V.58) şi (V.59) ne dau componentele vectorului intensitate câmp electric a undei staționare tridimensionale din cavitate. Ținând cont de relația: $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = \frac{\omega^2}{c^2}$, pentru frecvența unui mod de oscilație din rezonator găsim expresia:

$$\frac{4\pi\upsilon^2}{c^2} = \left(\frac{m\pi}{a}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b}\right)^2 + \left(\frac{q\pi}{d}\right)^2$$

(V.60) $$\upsilon_{m,n,q} = \frac{c}{2}\sqrt{\left(\frac{m}{a}\right)^2 + \left(\frac{n}{b}\right)^2 + \left(\frac{q}{d}\right)^2}.$$

Rezultă că în cavitate se vor forma unde staționare pentru acele unde electromagnetice a căror frecvență satisface relația (V.60). Fiecare frecvență corespunde unui mod de oscilație pentru radiația laser din rezonator. Se observă că numărul de moduri este foarte mare şi depinde de valorile m, n şi q, cât şi de dimensiunile cavității considerate, a, b şi d.

Parametrii m si n sunt atribuiți modurilor transversale de oscilație ale radiației laser, iar parametrul q modurilor longitudinale de oscilație ale aceleiaşi radiații.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dacă axa z coincide cu axa optică a rezonatorului laser, atunci putem constata ca pentru m=0 si n=0 expresia (V.50) ne dă chiar frecvența de vibrație a modurilor longitudinale ale radiației laser.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. VI
INTERACȚIUNEA RADIAȚIEI LASER CU SUBSTANȚA

Spectroscopia multifotonică

VI.1 Considerații generale

În capitolele precedente am analizat procesele de absorbție sau emisie de radiații de către sistemele atomice şi moleculare în condițiile în care actul elementar este însoțit de absorbția sau emisia unui singur foton. Există însă şi procese când sistemele atomice şi moleculare absorb sau emit simultan mai multe cuante (fotoni). Deşi teoria fenomenului de absorbție simultană a doi fotoni a fost elaborată încă din anul 1931 de către Maria Göppert-Mayer, confirmarea experimentală a fost posibilă doar în ultima perioadă de timp când au apărut laseri care emit radiații coerente de mare intensitate. Existența acestor laseri a făcut posibilă trecerea fenomenelor multifotonice din domeniul studiilor pur teoretice în categoria acelora cu aplicații practice importante.

Dificultatea principală care se întâmpină în studierea proceselor multifotonice constă în aceea că asemenea procese se produc cu o probabilitate mult mai mică decât cea a proceselor de emisie sau absorbție a unui singur foton. De aceea factorii determinanți în obținerea unor probabilități de tranziții cât mai mari sunt intensitatea şi monocromaticitatea radiației laser incidentă pe proba de studiat.

Până la apariția laserilor acordabili cu coloranți, cel mai des studiate au fost tranzițiile multifotonice în care starea finală a sistemelor atomice corespundea unei stări ce avea o energie egală cu energia de ionizare a gazului atomic respectiv. Mari posibilități de cercetare a proceselor multifotonice au apărut odată cu realizarea laserilor cu coloranți organici, a căror frecvență poate fi variată în limite foarte largi.

Sistemele cuantice pot efectua tranziții dintr-o stare de energie E_1, într-o stare de energie E_2 prin absorbția simultană a mai multor fotoni, dacă frecvențele radiațiilor electromagnetice care interacționează cu sistemele cuantice considerate satisfac condiția:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(VI.1) $$E_2 - E_1 = h(\upsilon_1 + \upsilon_2 + ... + \upsilon_n).$$

Intensitatea radiației laser care se obține de la laserii monomodali ce funcționează în impulsuri este suficientă pentru a obține probabilități de tranziție mai mari pentru absorbția bifotonică sau trifotonică ,de valori destul de importante.

Metodele experimentale de studiu al fenomenelor produse datorită absorbției multifotonice sunt asemănătoare cu metodele ce le folosim pentru studiul absorbției sau emisiei unifotonice, deoarece fenomenele sunt similare.

De exemplu, spectrul de absorbție se obține măsurând fluxul radiației electromagnetice după trecerea prin mediul în care pot apărea tranziții multifotonice, în funcție de frecvență. O altă metodă de studiu a tranzițiilor multifotonice constă în determinarea intensității radiației luminiscente emise de către substanță ca urmare a excitării sistemelor moleculare în urma absorbției multifotonice.

Tranzițiile multifotonice în domeniul optic prezintă o importanță deosebită deoarece deschid posibilitatea studierii nivelurilor atomice cu o precizie limitată doar de lărgirea naturală a acestora, deci se elimină lărgirea Doppler. Această metodă de spectroscopie fără efect Doppler a fost sugerată de Vasilenko, Cebotaev şi Sisaev în anul 1970.

VI.2 Mecanismul excitării bifotonice

Procesele multifotonice care au loc la interacțiunea radiației electromagnetice cu substanța sunt descrise cu ajutorul teoriei perturbației, lucrând cu aproximația de ordinul doi sau cu ordine mai înalte. Probabilitatea de tranziție (în unități de timp), pentru un proces bifotonic în cazul absorbției unui foton de energie $h\upsilon'$ al radiației laser şi a unui alt foton de energie $h\upsilon$, poate fi calculată folosind teoria perturbației în aproximația de ordinul doi. Expresia ce se obține este următoarea:

(VI.2) $$B_2\rho(\upsilon) = \frac{\left(1+\delta\ (pp')^2\right)}{h^4} \int \rho(\upsilon_{no} - \upsilon') \left|\overrightarrow{M}\right|^2 d\upsilon,$$

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

în care B_2 – este probabilitatea de tranziție (coeficientul lui Einstein) pentru fenomenul de absorbție bifotonică, $\rho(\upsilon')$ - densitatea de energie radiantă în unitatea de volum şi pentru unitatea de interval spectral a radiației laser; $\rho(\upsilon)$- densitatea de energie radiantă în unitatea de volum şi pentru unitatea de interval spectral a radiației de frecvență υ; δ - simbolul lui Kroneker; $\overrightarrow{M}$ - vectorul momentului de dipol al tranziției bifotonice. Moleculele trec în starea excitată în urma interacțiunii cu radiația laser cu grad de polarizare "p".

Din cauza dificultăților legate de volumul mare de calcul necesar pentru aflarea componentelor momentului de dipol, pentru evaluarea probabilității de tranziție se fac unele aproximații. Calculul probabilității pentru o tranziție bifotonică indusă, W_{12}, în cazul cristalelor ce conțin şi impurități, s-a făcut considerând că tranziția sistemului din starea energetică 1 în starea energetică 2 se produce cu emisia sau absorbția simultană a doi fotoni. Folosind rezultatele lui Göppert-Mayer, Kleinman a calculat în 1962 probabilitatea W_{12} şi a obținut următoarea expresie:

(VI.3) $$W_{12} = f_I^2 c^2 r_0^2 \frac{(2\pi)^3 F_1 F_2}{n_1 n_2 \omega_1 \omega_2 \Delta\omega},$$

în care: $F_2 = \frac{c n_\alpha E_\alpha^2}{8\pi\hbar\omega_\alpha}$ reprezintă fluxul de fotoni ai undei electromagnetice $\alpha(\alpha = 1,2)$; E_α - amplitudinea undei; ω_1 şi ω_2 - frecvențele undelor $(\omega_1 + \omega_2 = \omega_{12})$; n_1 şi n_2 – indicii de refracție ai mediului pentru frecvențele ω_1 şi ω_2; $\Delta\omega$ - lărgimea spectrală a semnalului ce se obține pentru o tranziție $1 \rightarrow 2$; $r_0 = \frac{e^2}{mc^2}$ - raza primei orbite a electronului din atomul de hidrogen în teoria lui Bohr; f_I – tăria oscilatorului.

Formula (VI.3) a fost dedusă făcând aproximația că există şi un nivel de energie intermediar, adică se presupune că, în componența elementului de matrice al tranziției, o contribuție importantă o are numai o singură stare intermediară a sistemului, E_0, iar această stare intermediară

BCU IAŞI CULTURAL HERITAGE LIBRARY

este legată de stările inițiale şi finale prin tranziții cărora le corespund aceeaşi tărie a oscilatorului f_I. S-a presupus de asemenea, că starea E_0 se găseşte destul de departe (în scara energiilor) de stările inițială şi finală, adică $\omega_I >> \omega_1, \omega_2$.

O relație care redă mai bine valoarea probabilității de tranziție a fost redusă de Bunkin în 1966. Această expresie este de forma:

$$W_{12} = g_I^2 \left| f_I^{(12)} \right|^2 r_0^2 c^2 \frac{(2\pi)^3 F_1 F_2 \omega_1 \omega_2}{n_1 n_2 \Delta\omega (\omega_I - \omega_1)^2 (\omega_I - \omega_2)^2} \tag{VI.4}$$

în care g_I – reprezintă ponderea statistică a nivelului. Celelalte mărimi care intervin în formulă au aceeaşi semnificație ca şi în formula (VI.3). La deducerea formulei autorul a admis că frecvența ce corespunde energiei nivelului intermediar nu trebuie să fie neapărat mai mare decât frecvențele ω_{11} şi ω_{22}. De fapt, la limită, dacă $\omega_I \to \infty$, formula (VI.4) trece în formula (VI.3).

Din relațiile prezentate rezultă că probabilitatea de tranziție însoțită de absorbția sau emisia simultană a doi fotoni este destul de mică în condițiile în care se lucrează cu fascicule de radiații obținute de la surse clasice. Din această cauză nici nu au putut fi puse în evidență procesele de absorbție sau emisie multifotonice, decât atunci când au apărut sursele de radiații laser. În domeniul optic, procesul de absorbție bifotonic a fost pus în evidență pentru prima dată în anul 1962 la cristalele de CaF_2, activate cu europiu şi la vaporii de cesiu. În aceste experimente autorii au folosit drept sursă de radiații laserul cu rubin. Prezența absorbției bifotonice a fost confirmată de dependența pătratică a intensității radiației fluorescente în funcție de intensitatea radiației laser incidente.

Ceva mai târziu (în 1963) procesul de absorbție bifotonică a fost pus în evidență şi în cazul unor molecule organice sub formă de mici cristale: antracen, fenantracen, piren, 3,4-benzpiren. La aceste substanțe fluorescența verde-albastră, din domeniul spectral 5000-4000 $\mathring{A}$, a fost excitată cu o radiație a laserului cu rubin, la lungimea de undă 6943 $\mathring{A}$.

BCU IAŞI

Cercetarea radiației fluorescente albastre a monocristalului de antracen, folosind drept sursă de excitare radiația laser, a arătat că spectrul de fluorescență, în intervalul de temperaturi 300-77 K^0, coincide cu spectrul de fluorescență ce se obține dacă excitarea se face cu o radiație obținută de la o sursă clasică, de lungime de undă mai mare de 3800 Å. Spectrul de fluorescență ce se obține corespunde unei tranziții din starea excitată $^1B_{2u}$ în starea de bază ^1Ag. Reprezentând grafic intensitatea radiației fluorescente în funcție de intensitatea radiației laser incidentă pe probă, se obține o dependență pătratică. Radiația fluorescentă apare datorită trecerii moleculelor din starea electronică de bază, care este o stare singlet, în prima stare excitată, tot de singlet. Pentru realizarea acestei treceri este nevoie de o energie de aproximativ 28.800 cm^{-1}. Dacă excitarea este unifotonică, o astfel de tranziție nu are loc, deși aceasta a fost prezisă pe cale teoretică.

S-a observat de asemenea, că intensitatea fluorescenței albastre a monocristalului de antracen devine maximă cu o întârziere de $4 \cdot 10^{-2}$s, în raport cu impulsul radiației laserului cu rubin. În legătură cu această constatare s-a presupus că apariția fluorescenței întârziate nu este legată de excitarea cu absorbția simultană a doi fotoni, așa cum s-a admis la început, ci se datorează unui proces de anihilare bimoleculară a stărilor de triplet a excitonilor, excitoni ce apar datorită iradierii cristalului cu radiația de la laserul cu rubin. S-a stabilit că timpul de viață al stărilor de triplet amintite este de 10^{-2}s, iar constanta de interacțiune de 10^{-11} $cm^3 \cdot s^{-1}$. Intensitatea fluorescenței albastre a antracenului depinde de pătratul intensității radiației electromagnetice incidente ($\lambda = 6943$ Å) numai pe durata a $1{,}8 \cdot 10^{-3}$s a impulsului laser. Mai departe, această dependență este aproximativ liniară. Fluorescența întârziată, care durează aproximativ $4 \cdot 10^{-3}$s, după întreruperea impulsului laser, reprezintă ceva mai mult decât 10% din întreaga fluorescență.

Prin urmare, în legătură cu interpretarea apariției fluorescenței albastre a antracenului au apărut două puncte de vedere. Conform celor afirmate în lucrarea Petricolas, Goldsborough si Reickhoff (1963), [13] fluorescența se datorează actului de absorbție simultană a doi fotoni. Alți autori susțin că fluorescența albastră a antracenului se datorează anihilării reciproce a excitonilor, care apar în urma interacțiunii fotonilor radiației

BCU IAȘI CENTRUL VECHI

laser cu substanța.

Aceste probleme au fost clarificate de alți autori care au reușit să pună în evidență ambele componente ale fluorescenței, cea obișnuită și cea întârziată. Dacă se construiește graficul dependenței logaritmului intensității fluorescenței obișnuite, în funcție de intensitatea radiației laser incidente, se obține o dreaptă cu panta 1,85 ± 0,15, ceea ce confirmă mecanismul excitării bifotonice. Intensitatea radiației fluorescenței întârziate (de la 50 microsecunde până la $70 \cdot 10^{-3}$s) la început descrește după o lege de forma $\frac{1}{t^2}$, iar apoi după una exponențială, ceea ce este în concordanță cu mecanismul admis pentru explicarea acesteia, adică cu procesul de recombinare a excitonilor stării de triplet.

Lucrările anterioare au arătat că, în principiu, ambele explicații sunt corecte, dar că totul depinde de cantitatea de impurități din cristal. În cristalele foarte "curate" sau cu o cantitate mare de impurități, anihilarea triplet-triplet se produce foarte repede și din această cauză fluorescența întârziată nu mai apare. Intensitatea fluorescenței obișnuite, care apare ca urmare a existenței procesului de anihilare triplet-triplet, într-un regim staționar, este proporțională nu cu pătratul, ci simplu cu intensitatea radiației excitatoare. Prin urmare, în cazul când intensitatea fluorescenței obișnuite depinde de pătratul intensității radiației excitatoare, aceasta desigur este determinată de absorbția bifotonică.

Atunci când se folosesc radiații laser de mare intensitate crește probabilitatea trecerii moleculelor în prima stare de singlet $^1B_{2u}$ prin fenomenul de absorbție simultană a doi fotoni și devine posibilă excitarea stărilor de triplet, întârziind în acest proces și conversia $^1B_{2u} \rightsquigarrow {}^3B_{2u}$ (fig.VI.1).

Acest proces, la energii suficient de mari ale radiației laser, poate deveni predominant.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

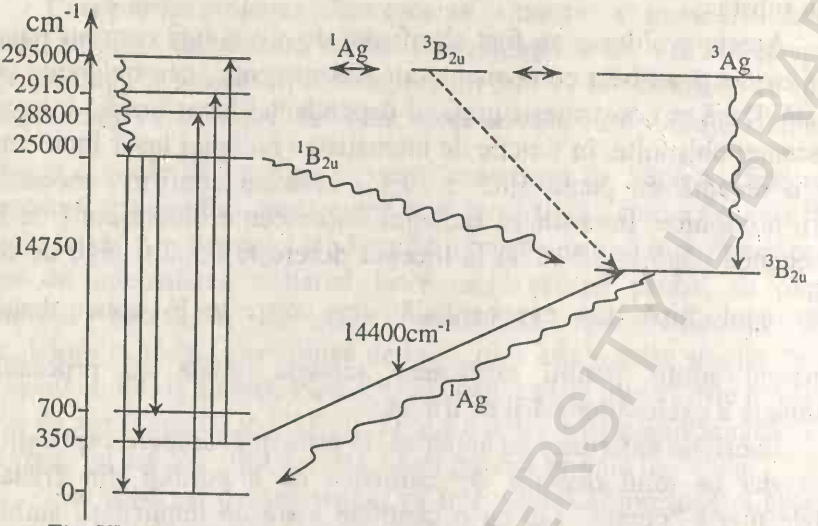


Fig. VI.1 Schema nivelurilor energetice ale antracenului în stare solidă

Deosebirea dintre cele două procese de excitare se poate pune în evidență prin trasarea dependenței intensității fluorescenței întârziate în funcție de energia radiației laser. Într-un proces de absorbție unifotonic intensitatea radiației fluorescenței întârziate ($I_{întârziat}$) trebuie să depindă de pătratul intensității radiației laser (I_o^2). Atunci când are loc excitarea stărilor de triplet din starea de singlet superioară, aceasta se produce datorită absorbției simultane a doi fotoni, iar intensitatea radiației fluorescenței întârziate trebuie să fie proporțională cu I_o^4. Datele experimentale existente confirmă faptul că la excitarea cu o radiație de $\tilde{\upsilon} = 14400 cm^{-1}$, intensitatea fluorescenței întârziate ce se obține este aproximativ proporțională cu I_o^4, evident folosind radiații laser de intensitate mare (10^{15}-10^{17} fotoni pe secundă). În cazul de față trebuie să predomine procesul de absorbție simultană a doi fotoni, proces ce determină trecerea moleculelor în starea de singlet superioară.

Atunci când se folosesc radiații laser de intensitate mai mică (nr. de fotoni mai mic de 10^{15}), intensitatea fluorescenței întârziate depinde aproximativ de pătratul radiației laser incidente. La astfel de energii ale radiației laser, predomină procesele de excitare a stărilor de triplet prin

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

absorbția unui singur foton de către moleculele aflate în starea electronică fundamentală.

Excitarea fluorescenței antracenului solid a fost obținută și cu ajutorul liniilor de difuzie combinată stimulată ale oxigenului lichid. Pentru excitare s-a folosit linia a cărei poziție în spectru este dată de $\tilde{\upsilon} = 17500 cm^{-1}$. Aceasta prezintă interes deoarece linia excitatoare respectivă cade exact în banda de absorbție, căreia îi corespunde în starea de triplet un nivel de vibrație aflat la 1390 cm^{-1} (fig. VI.2).

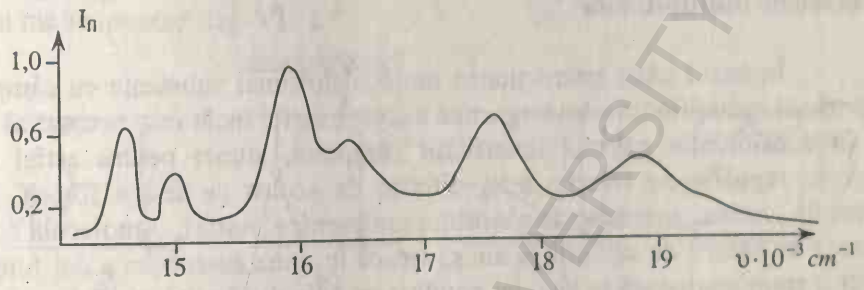


Fig. VI.2 Spectrul de excitare a stărilor de triplet ale monocristalului de antracen

Excitând moleculele de antracen cu o radiație de frecvență $\tilde{\upsilon} = 17500 cm^{-1}$, nu a putut să fie observată fluorescența de scurtă durată, iar intensitatea fluorescenței întârziate depinde de pătratul intensității liniei excitatoare.

Energia radiației laserului cu rubin de frecvență $\tilde{\upsilon} = 12800 cm^{-1}$ este prea mică pentru excitarea celei mai joase stări de triplet a antracenului (~ 2.000 cm^{-1} mai mică decât poziția benzii 0 –0). Deși intensitatea acestei linii reprezintă doar 1% din intensitatea radiațiilor laserului cu rubin, totuși ea este suficientă pentru a asigura desfășurarea procesului de absorbție bifotonică din starea de bază în prima stare de singlet excitată. Acest lucru este confirmat de faptul că intensitatea fluorescenței întârziate este proporțională cu puterea a patra (I_o^4) a intensității radiației laser excitatoare de frecvență $\tilde{\upsilon} = 12800 cm^{-1}$.

Intensitatea fluorescenței de scurtă durată ce apare atunci când folosim liniile excitatoare de frecvență 12.800 cm^{-1} și 14.400 cm^{-1} este

BCU IAȘI - BIBLIOTECA UNIVERSITY LIBRARY

proporțională cu pătratul intensității radiației excitatoare. Acest fapt, plus lipsa fluorescenței de scurtă durată când excitarea se face cu linia de frecvență 17.500 cm^{-1}, constituie argumente în favoarea mecanismului bifotonic de excitare a fluorescenței de scurtă durată. Fluorescența întârziată însă apare atât datorită poluării stărilor de triplet, cât şi datorită absorbției bifotonice.

VI.3 Natura stărilor energetice finale şi intermediare ale proceselor multifotonice

În cazul când interacțiunea moleculelor unei substanțe cu câmpul electric al radiațiilor electromagnetice decurge astfel încât este necesar să se ia în considerație pătratul intensității câmpului, atunci pentru astfel de procese regulile de selecție sunt diferite de acelea ce le-am folosit, de exemplu, pentru procesele de absorbție unifotonice. Astfel, o moleculă care posedă un centru de simetrie poate să treacă în urma absorbției a doi fotoni dintr-o stare staționară în alta, cu condiția ca cele două stări să aibă aceeaşi paritate. În procesele unifotonice au loc tranziții între stări energetice de parități diferite. Prin urmare, în cazul absorbției simultane a doi fotoni, molecula poate trece, de exemplu, dintr-o stare pară tot într-o stare pară, iar alta intermediară este impară (vezi proprietățile de simetrie ale sistemelor atomice).

Proprietățile de simetrie ale moleculei de antracen sunt descrise de grupul punctual de simetrie, D_{2h}. Configurația de echilibru a nucleelor moleculei în starea de bază posedă o simetrie de tip ^1Ag. Calculele efectuate de Pariser ,[14], încă din anul 1956, folosind metoda orbitalilor moleculari, au prezis prezența unei astfel de simetrii pentru moleculele de antracen, în condițiile în care acestea nu sunt supuse nici unui fel de interacțiuni.

Un rol important în interpretarea naturii stărilor finale şi intermediare în procesele bifotonice l-au avut experimentele ce s-au făcut prin excitarea antracenului cristalin cu radiația laserului cu rubin de frecvență $\tilde{\upsilon} = 12800 cm^{-1}$. Dacă moleculele de antracen, în urma acțiunii radiației, ar fi trecut în starea electronică excitată presupusă a exista, Ag sau Bg din apropierea valorii de 28.800 cm^{-1} , atunci n-ar fi trebuit să apară nici un fel de fluorescență, deoarece energia a doi fotoni de frecvență

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

$\tilde{\upsilon} = 12800 cm^{-1}$ n-ar fi fost suficientă pentru ca moleculele să treacă în starea electronică excitată. Existența, însă, a fluorescenței albastre este un argument serios în favoarea ipotezei precum că absorbția bifotonică se realizează prin tranziția moleculelor de antracen într-o stare electronică de vibrație deplasată.

O problemă mai complicată și încă insuficient de clară în spectroscopia bifotonică este natura stărilor intermediare cu ajutorul cărora se asigură procesul de absorbție bifotonic. În legătură cu aceasta s-au făcut mai multe ipoteze (fig. VI.3).

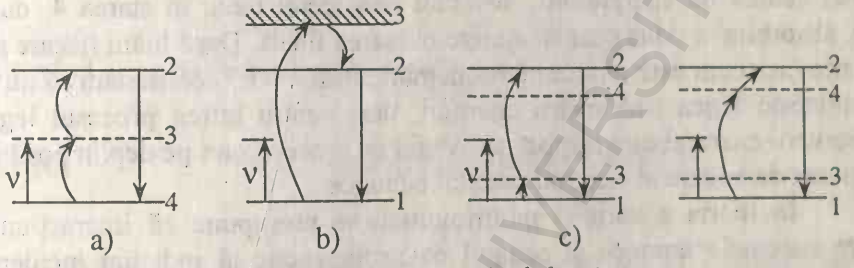


Fig. VI.3 Schema excitării bifotonice

Să presupunem că avem o sursă de radiații de o anumită frecvență υ. Ca urmare a absorbției primului foton sistemul atomic trece în starea intermediară 3 după ce absoarbe un foton de energie $h\upsilon$. La absorbția celei de a doua cuante sistemul ajunge în starea finală 2, după care moleculele revin la starea inițială 4 prin emisie de radiație. În cazul (a) (fig. VI.3) starea intermediară 3 este virtuală. Starea 3 nu poate exista în realitate, fiindcă, dacă ar exista, am avea pur și simplu de-a face cu o tranziție obișnuită în trepte.

Braunștein (1962), [15], în calculele efectuate admite drept stări intermediare chiar stări reale, care se găsesc la frecvențe mai mari decât valoarea frecvenței stării finale. Astfel de stări pot fi, de exemplu, orice stări excitate, inclusiv stările ce corespund spectrului continuu. Singura condiție impusă a fost aceea că stările intermediare considerate trebuie să fie situate energetic suficient de departe de starea inițială și de ce finală. Dacă se excită cu o cuantă de energie $h\upsilon$, sistemul trece în starea intermediară 3 (fig. VI.3, b), din care, cu ajutorul celei de a doua cuante de aceeași energie,

ajunge în starea finală 2, de unde în condiții obișnuite trece în starea de bază cu emisie de radiație. Un asemenea model se numește modelul celor "trei benzi".

Ceva mai târziu, Mahan G. H., (1968),[16], a elaborat o teorie a spectroscopiei bifotonice pentru corpurile solide unde a propus să se întrebuințeze, în calitate de stări intermediare, stările excitonice. Această teorie folosește modelul celor "două benzi". Acest caz este reprezentat în fig. VI.3 (c). În calitate de stări intermediare aici pot fi nivelurile 3 și 4. Dacă starea intermediară este dată de nivelul 4, atunci, în urma absorbției primei cuante de energie $h\upsilon$, sistemul considerat trece în starea 4, după care, absorbind a doua cuantă, ajunge în starea finală. Dacă luăm fiecare act în parte (așa cum este reprezentat schematic în fig. VI.3) constatăm că nu se îndeplinește legea conservării energiei, deși pentru întreg procesul legea conservării energiei este respectată. Astfel de procese sunt pe deplin posibile din punct de vedere al electrodinamicii cuantice.

În teoria absorbției multifotonice se presupune că interacțiunea dintre sistemele atomice și câmpul electromagnetic al radiației incidente poate fi considerată ca un termen de perturbație. În aceste condiții hamiltonianul sistemului se va scrie sub forma:

(VI.5) $$H = H_0 + H_{\text{int}}$$

unde H_0 - este hamiltonianul care descrie sistemul atomic și câmpul electromagnetic în absența interacțiunii, iar H_{int} este hamiltonianul de interacțiune dintre o particulă încărcată (de exemplu un electron legat) și câmpul electric al radiației electromagnetice.

Sistemul considerat "interacțiunea substanță-câmp electromagnetic" poate fi descris de ecuația lui Schrödinger

(VI.6) $$i\hbar \frac{d}{dt}|\Psi\rangle = (H_0 + H_{\text{int}})|\Psi\rangle$$

unde $|\Psi\rangle$ este un vector de stare al sistemului cuantic. Luând în considerație

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

interacțiunea considerată, ecuația (VI.6) devine:

(VI.7) $$i\hbar\frac{d}{dt}|\Psi\rangle = H^1_{\text{int}}|\Psi_i\rangle, \text{ în care}$$

(VI.8) $$|\Psi_i\rangle = \exp\left[i\frac{H_0}{\hbar}t\right]|\Psi\rangle \text{ și}$$

(VI.9) $$H^i_{\text{int}} = \exp\left[i\frac{H_0}{\hbar}t\right]H_{\text{int}}\exp\left[-i\frac{H_0}{\hbar}t\right].$$

Integrând ecuația (VI.7) se găsește soluția:

(VI.10) $$|\Psi_i(t)\rangle = |\Psi_i(0)\rangle + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H^i_{\text{int}}(\tau)|\Psi_i(\tau)\rangle d\tau$$

unde $|\Psi_i(0)\rangle$ este vectorul de stare la momentul inițial. Folosind metoda aproximațiilor succesive, soluția (VI.10) se va putea scrie sub forma:

(VI.11) $$|\Psi_i(t)\rangle = S|\Psi_i(0)\rangle,$$

unde S – este un operator de împrăștiere, ce poate fi calculat cu o serie finită de forma:

(VI.12) $$S = 1 + \frac{1}{i\hbar}\int_0^t H^i_{\text{int}}(\tau)d\tau + \frac{1}{(i\hbar)^2}\int_0^t d\tau_1\int_0^{\tau_1} H^i_{\text{int}}(\tau_1)\cdot H^i_{\text{int}}(\tau_2)d\tau_2 +$$
$$+\frac{1}{(i\hbar)^3}\int_0^t d\tau_1\int_0^{\tau_1} d\tau_2\int_0^{\tau_2} H^i_{\text{int}}(\tau_1)\cdot H^i_{\text{int}}(\tau_2)H^i_{\text{int}}(\tau_3)d\tau_3 + \ldots$$

Probabilitatea ca sistemul atomic, aflat inițial în starea proprie $|\phi_i\rangle = |\Psi_i(0)\rangle$, să ajungă într-o stare proprie finală $|\phi_f\rangle$ după un timp t va fi

BCU IASI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

dată de

(VI.13) $$\left|\langle \phi_f | \Psi_i(t) \rangle\right|^2 = \left|\langle \phi_f | S | \phi_i \rangle\right|^2 = \left|S_{fi}\right|^2 .$$

Hamiltonianul de interacțiune dintre un electron legat și câmp poate fi considerat sub forma:

(VI.14) $$H_{\text{int}} = -\frac{e}{m}\vec{p}\vec{A} + \frac{e^2}{2m}\overrightarrow{A^2}$$

în care $\vec{p}$ - este operatorul impuls al electronului, $\vec{A}$ - este operatorul potențialului vector, iar e și m sunt sarcina, respectiv masa electronului.

În conformitate cu teoria absorbției unifotonice, acțiunea operatorului A asupra stării inițiale a sistemului descrie emisia sau absorbția unui foton. În aceste condiții termenul al doilea din ecuația (VI.12) va descrie numai procese unifotonice, iar aproximațiile de ordin superior ale operatorului de împrăștiere, S, întrucât conține produse ale operatorilor potențialului vector $\vec{A}$, vor descrie procese multifotonice.

În legătură cu contribuția celui de al doilea termen din ecuația (VI.14) la procesele multifotonice au existat mai multe păreri. Dacă s-ar lua în considerație și cel de al doilea termen din ecuația (VI.14) ar exista posibilitatea să se presupună că tranzițiile bifotonice pot avea loc fără să existe un nivel energetic intermediar. În aceste condiții probabilitatea de tranziție condiționată de acest termen ar trebui să depindă de starea de polarizare a radiației excitatoare.

Verificările experimentale au arătat că, în cazul antracenului solvit în alcool etilic, intensitatea radiației fluorescente este de aceeași valoare, atât în cazul excitării cu radiație circular polarizată, cât și în cazul excitării cu radiație liniar polarizată. În acest fel se poate spune că termenul pătratic din expresia hamiltonianului de interacțiune nu are nici un rol în procesele bifotonice sau multifotonice întrucât el nu modifică starea sistemului atomic. Acest termen trebuie luat în considerație când se studiază difuzia Rayleigh.

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

VI.4 Unele proprietăți spectrale ale proceselor bifotonice

Pentru cercetarea proprietăților spectrale ale proceselor bifotonice este necesar să avem la dispoziție surse laser puternice care să ne permită să alegem orice domenii spectrale. În momentul de față există posibilitatea satisfacerii acestei cerințe. Dacă sursa laser existentă dă o radiație doar de o anumită frecvență atunci este necesar să găsim noi o substanță potrivită, iar sistemele atomice care o compun să posede o pereche de niveluri energetice astfel încât diferența energiilor lor să fie egală cu $nh\upsilon$, ceea ce corespunde pentru un proces n-fotonic. În plus, perechea de niveluri energetice, dacă are loc fenomenul de absorbție bifotonică, trebuie să fie de aceeași paritate (ambele impare sau ambele pare din punct de vedere al proprietăților de simetrie). Aceste cerințe desigur limitează posibilitățile de cercetare ale proceselor multifotonice. Posibilități foarte largi se deschid dacă sunt folosite surse laser puternice acordabile cu coloranți, surse ce permit obținerea unor radiații, practic de orice frecvență dorim.

Prima instalație de studiere a procesului de absorbție bifotonică, care fost realizată în anul 1963 de Hopfiell, Worlock și Park , [17], cuprindea o sursă laser și o sursă de radiații ce avea un spectru continuu (fig. VI.4).

Radiația emisă de sursă cu spectrul continuu (1) este descompusă de monocromatorul (3), astfel încât pe probă va ajunge un flux de radiații de o anumită frecvență υ_1. Pe aceeași probă cade și un flux de radiații de frecvență υ_2 care vine de la laserul (9). Radiațiile de frecvență υ_1 și υ_2 sunt în domeniul de transparență al probei de studiat. Drept probă poate servi un cristal sau o cuvă cu soluție. În urma interacțiunii radiațiilor de frecvență υ_1 și υ_2 cu substanța, aceasta emite radiații fluorescente, iar intensitatea radiației fluorescente va fi proporțională cu produsul intensităților ambelor fascicule de radiații trimise pe probă.

Slăbirea intensității radiației de frecvență υ_1 va fi proporțională cu densitatea de radiație a fasciculului laser, iar absorbția radiației laser este proporțională cu densitatea fasciculului de frecvență υ_1. În calitate de sursă cu spectru continuu se folosește o lampă în impulsuri.

BCU IAȘI - UNIVERSITY LIBRARY

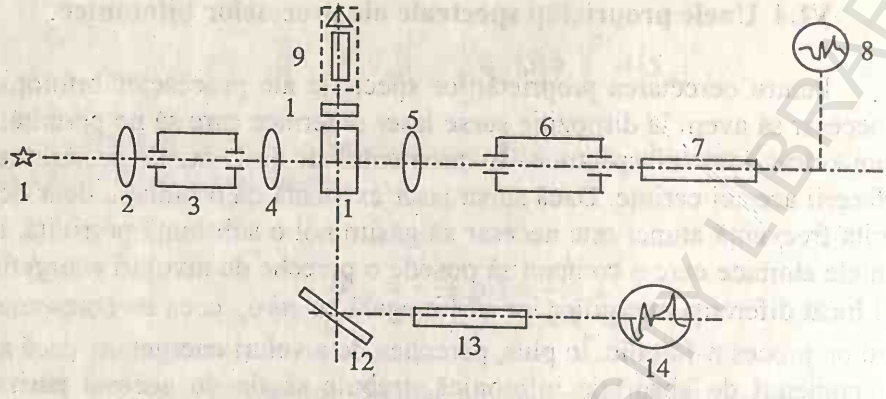


Fig. VI.4 Schema unei instalații pentru cercetarea fenomenului de absorbție bifotonică. 1-sursă de radiații cu spectru continuu; 2,4,5-lentile condensor; 3,6-monocromatori; 7-fotomultiplicator pentru înregistrarea semnalului de cercetat; 8-osciloscop care înregistrează impulsul de radiații (semnalul electric) de la sursa cu spectru continuu; 9-sursa laser; 10-filtrul optic; 11-eşantionul de cercetat; 12-oglindă plană; 13 - fotomultiplicator. 14-osciloscop ultrarapid

Densitatea totală de radiații (pe tot spectrul) ce ajunge pe probă este aproximativ cu trei ordine mai mică decât densitatea radiației laser. De acelaşi număr de ori va fi mai mic şi coeficientul de absorbție bifotonică. Coeficientul pentru fenomenul de absorbție bifotonică, la frecvența υ_1, poate fi calculat cu formula Koniucov V.K., Prohorov A.M., (1967),[18],

(VI.15) $$\chi'' = \frac{1}{\ell} \cdot \ln \frac{I_1}{I_1 - \Delta I_1}$$

unde l – este grosimea eşantionului; I_1 – intensitatea radiației lămpii după trecerea prin eşantion în lipsa impulsului radiației laser; ΔI_1 – slăbirea intensității radiației în momentul trecerii impulsului radiației laser prin proba de cercetat.

Micşorarea factorului de transmisie se produce pe durata impulsului laser. Întrucât frecvența υ_1 poate fi modificată cu ajutorul monocromatorului, avem posibilitatea să cercetăm întregul spectru de

absorbție bifotonică. Facem sublinierea că spectrul de absorbție bifotonică este limitat în partea frecvențelor mari de condiția $\upsilon_1+\upsilon_2=\upsilon_{12}$, iar în cea a frecvențelor joase de condiția $\upsilon_1=\upsilon_{12}$.

Folosind metoda descrisă au fost studiate spectrele de absorbție bifotonică ale unor cristale anorganice ca CsI, KI precum și ale antracenului cristalin. În fig. VI.5 sunt date spectrele de absorbție bifotonică ale antracenului cristalin pentru diferite polarizări ale radiațiilor electromagnetice incidente de probă.

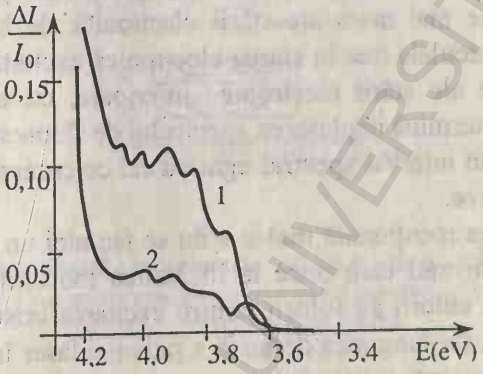


Fig. VI.5 Spectrele de absorbție bifotonică ale monocristalului de antracen: 1-radiația laser și a sursei în impulsuri sunt polarizate liniar și vectorul câmp electric oscilează paralel la axa b; 2-radiația laser este polarizată paralel la axa a iar a sursei în impulsuri polarizată paralel la axa b

Pe baza rezultatelor teoretice și experimentale obținute se apreciază că în spectrul 1 (fig. VI.5) o contribuție importantă în absorbția bifotonică este dată de nivelul intermediar de simetrie A_u ce se află la 25213 cm^{-1} (3,1255 eV), iar în spectrul 2 o contribuție importantă o aduce nivelul de simetrie B_u, ce se află la 25432 cm^{-1} (3,1526 eV).

Calculele teoretice efectuate de Hernandez și Gold în anul 1967, [19] , au stabilit că starea electronică excitată B_g, căreia, conform calculelor, îi corespunde o energie de 4,9 eV, dă în cazul antracenului cristalin o stare de dublet excitonică A_g și B_g, de energii mult mai mici, adică de 3,5 și respectiv 3,8 eV. Benzile de absorbție bifotonică observate pot fi explicate dacă se ia în considerare participarea celor două stări

excitonice amintite.

În momentul de față se găsesc puține date experimentale despre spectrele de fluorescență obținute printr-un proces de excitare bifotonică. Datele existente despre molecula de antracen (Jaseja T. S., Parkash V., Dheer M. K.,), (1968), [20], arată că spectrul de fluorescență al antracenului cristalin, dacă excitarea este bifotonică, este deplasat cu 1400 cm^{-1} spre lungimi de undă mari, în comparație cu spectrul de fluorescență obținut printr-o excitare unifotonică. Afirmația făcută poate fi argumentată dacă se consideră că în urma încălzirii substanței devin mai populate stările de vibrație de energie mai mare ale stării electronice de bază. Sub acțiunea radiației laser moleculele trec în starea electronică excitată, de unde revin în stările de vibrație ale stării electronice inferioare, cu emisie de radiație. Aceste procese determină deplasarea spectrului de fluorescență spre lungimi de undă mari cu un interval spectral egal cu cel ce corespunde la două stări de vibrație succesive.

În lucrarea menționată mai sus nu se fac nici un fel de precizări în legătură cu mecanismul care duce la încălzirea moleculelor în antracenul cristalin, deoarece autorii au folosit pentru excitarea cristalului un laser cu rubin în impulsuri, iar lungimea de undă a radiației laser în acest caz cade în domeniul de transparență a cristalului.

Afirmația făcută în legătură cu deplasarea spectrului de fluorescență al antracenului cristalin cu 1400 cm^{-1} spre lungimi de undă mari, dacă excitarea este bifotonică, a trezit un mare interes în rândul cercetătorilor. Măsurătorile ulterioare făcute au arătat că lucrurile stau altfel. Astfel în lucrarea Vorapai F. C., Serjevschi A. M., (1971), [21], s-au înregistrat spectrele de fluorescență ale antracenului atât fotoelectric, cât și fotografic. Măsurătorile efectuate au arătat că poziția maximelor și minimelor spectrului de fluorescență al antracenului solvit în etanol, excitat bifotonic, coincid cu maximele și minimele din spectrul de fluorescență excitat unifotonic, cu radiația $\lambda_{excit} = 347\,nm$ sau cu armonica a doua a radiației laserului cu rubinul (fig. VI.6, a), în spectrul de fluorescență al antracenului cristalin sub formă de pulbere, de excitare bifotonică și cu înregistrare fotografică (fig.VI.6,c), s-au obținut foarte clar maximele de bază la lungimile de undă 427, 446 și 475 nm.

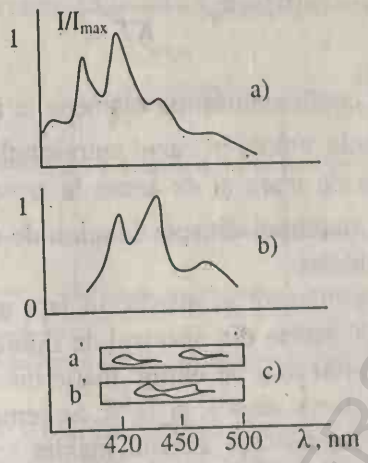


Fig. VI.6.
Spectrul de fluorescență a antracenului: (a)- în soluție ($C = 2 \cdot 10^{-4}$ g/mol); (b) și (c) – a antracenului cristalin la temperatura camerei; (a') și (c') – excitarea bifotonică (b) – excitare unifotonică

Maximul de la aproximativ 400 nm în acest caz nu se observă (acestea se observă clar în fig. VI.6 a), rezultat ce coincide cu cel din lucrarea Dheer M. K. (1969), [22]. Nu s-a obținut maximul dinspre lungimi de undă scurte nici în spectrul de fluorescență al antracenului cristalin excitat unifotonic cu o radiație monocromatică emisă de o sursă cu vapori de mercur (fig. VI. 6,b). Dispariția acestei benzi în spectrul de fluorescență al antracenului cristalin se poate explica datorită influenței fenomenului de reabsorbție. Este de fapt cunoscut că fenomenul de reabsorbție este mult mai puternic în domeniul spectral de energii înalte și la temperaturi relativ ridicate. Prin urmare, reabsorbția va fi mai mică în acele cazuri când temperatura mediului nu este mare. La concentrații mici, în soluție, reabsorbția este mică chiar la temperatura camerei.

Dacă exprimăm coeficientul de extincție sub forma:

BCU IAȘI - UNIVERSITY LIBRARY

(VI.16) $$\varepsilon(\upsilon)=\varepsilon_0 \ell \frac{h(\upsilon-\upsilon_0)}{KT}$$

unde ε_0 este mărimea coeficientului de extincție la frecvența υ_0 pentru un singur centru de absorbție, atunci în cazul antracenului cristalin coeficientul de extincție este infinit de mare şi de aceea la $\upsilon-\upsilon_0=250\,\text{cm}^{-1}$, chiar la temperatura de 300^0K, maximul dinspre lungimi de undă scurte în spectrul antracenului dispare complet.

Merită să se sublinieze şi următorul fapt experimental. Maximul dinspre lungimi de undă scurte din spectrul de fluorescență al antracenului în soluție (fig.VI.6a) (~400 nm) se obține foarte bine şi pentru cristalul de antracen aflat la temperaturile de 4^0K şi 78^0K. Se remarcă totuşi că odată, cu creşterea temperaturii, intensitatea acestui maxim scade foarte rapid. Din acest motiv la temperatura camerei dispare complet.

Discuțiile purtate ne permit să tragem concluzia finală că nu se observă o deplasare a maximelor în spectrul de fluorescență al antracenului atunci când acesta este excitat printr-un proces bifotonic sau unifotonic.

VI.5 Spectroscopia multifotonică fără lărgire Doppler

Bazele metodei spectroscopiei bifotonice de înaltă putere de rezoluție fără lărgire Doppler au fost pentru prima dată introduse de Vasilenco şi colaboratorii în anul 1970 (L. S. Vasilenco, V. P. Cebotaev, A. V. Sişaev) [23]. Calculele teoretice efectuate ceva mai târziu (1973) (B. Cagnac, G. Grimberg, F. Biraben), [24], au arătat că metoda este aplicată chiar şi cu surse laser de puteri mai mici.

Principiile metodei constau în următoarele: Se consideră că un sistem atomic este iradiat cu două fascicule de radiații electromagnetice de aceeaşi frecvență, care se propagă pe aceeaşi direcție, dar în sensuri opuse, astfel încât un nivel excitat al unui atom satisface condiția de rezonanță scrisă sub forma:

(VI.17) $$E_f - E_i = 2\hbar\omega.$$

Condiția impusă, din punct de vedere experimental, poate fi uşor

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

realizată dacă fasciculul electromagnetic care străbate cuva cu substanța de studiat este reflectat pe aceeași direcție cu ajutorul unei oglinzi (fig. VI.7).

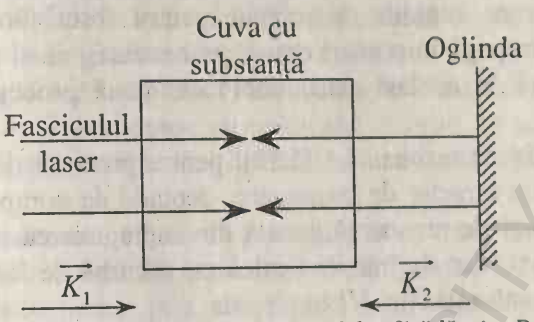


Fig. VI. 7 Mersul razelor în cazul semnalelor fără lărgire Doppler

Un alt mod de a realiza condiția impusă este de a introduce cuva cu substanță direct în rezonatorul laser. Viteza de deplasare a sistemelor atomice din cuva cu substanță, într-un sistem de coordonate legat de laborator, este $\vec{v}$, iar componenta acesteia de-al lungul direcției de propagare a celor două unde este $\vec{v}_x$.

În sistemul de referință legat de atom, datorită efectului Doppler, atomul "vede" două unde electromagnetice de frecvențe diferite $\left(1+\frac{v_x}{c}\right)\omega$, respectiv $\left(1-\frac{v_x}{c}\right)\omega$.

Dacă atomul absoarbe câte un foton, din fiecare undă, atunci condiția de rezonanță (VI.17) poate fi scrisă sub forma:

$$E_f - E_i = \hbar\omega\left(1-\frac{v_x}{c}\right)+\hbar\omega\left(1-\frac{v_x}{c}\right)=2\hbar\omega. \qquad \text{(VI.18)}$$

Această condiție este satisfăcută simultan de toți atomii, oricare ar fi viteza lor. Facem precizarea că efectul Doppler de ordinul doi (v/c) este complet neglijabil.

BCU IAȘI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

În condițiile în care cele două unde electromagnetice au aceeaşi stare de polarizare, regulile de selecție pentru absorbția simultană a doi fotoni care se propagă în sensuri opuse sunt aceleaşi ca şi pentru doi fotoni care se propagă în acelaşi sens, deci cele două procese sunt simultan posibile.

Condiția de rezonanță (VI.18), pentru procesul de absorbție a doi fotoni cu aceeaşi direcție de propagare, depinde de componența v_x, astfel încât, forma liniei de rezonanță constă din suprapunerea unei curbe având lărgimea Doppler, dar de înălțime mică cu o curbă de înălțime mai mare având lărgimea naturală (fig. VI.8).

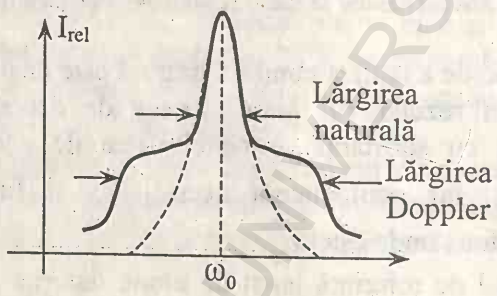


Fig. VI.8. Lărgirea liniilor spectrale

Forma unei astfel de linii poate fi explicată dacă se ține cont de faptul că fotonii unei unde progresive nu pot fi deosebiți unii de alții, în timp ce fotonii undelor opuse pot fi discernabili, deoarece în sistemul de referință legat de atom energia lor va fi diferită în comparație cu a celorlalți.

Probabilitatea ca atomul să absoarbă doi fotoni care se propagă în sensuri opuse este egală cu suma probabilităților corespunzătoare următoarelor două procese: "Atomul absoarbe întâi fotonul 1 şi apoi fotonul 2" şi "atomul absoarbe întâi fotonul 2 şi apoi fotonul 1", întrucât aceste două evenimente nu pot fi deosebite unele de altele. Puterea de absorbție pentru fiecare din cele două procese de absorbție posibile va fi egală cu puterea de absorbție a doi fotoni de la aceeaşi undă progresivă. Când se trece la probabilitate se găseşte că suprafața componentei lorentziene este de două ori mai mare decât cea a componentei Doppler, întrucât contribuția din

BCU

curba Doppler apare atât de la unda progresivă, cât şi de la cea regresivă. În consecinţă măsurătorile vor fi cu atât mai exacte cu cât raportul dintre lărgimea Doppler şi lărgimea naturală este mai mare.

Fondul gaussian se poate elimina complet doar dacă cele două unde care se propagă în sensuri opuse au polarizări diferite. În acest caz linia de absorbţie va fi determinată numai de lărgimea naturală, figurată punctat în Fig.VI.8.

Prin urmare este eliminată posibilitatea ca tranziţia să se efectueze cu absorbţia a doi fotoni de la aceeaşi undă (progresivă sau regresivă), putându-se produce numai prin absorbţia a câte unui foton de la fiecare undă. În practică o asemenea situaţie poate fi realizată dacă nivelul energetic iniţial şi nivelul energetic final au acelaşi număr cuantic magnetic, iar polarizările undei progresive şi regresive sunt în opoziţie de fază. Lucrând în acest mod se elimină complet posibilitatea absorbţiei a doi fotoni de la aceeaşi undă şi, în consecinţă, lărgirea Doppler.

Calculele teoretice efectuate de Cognac (B. Cognac, G. Grimberg şi F. Biraben), (1973) [24], asupra probabilităţii de tranziţie bifotonică, au fost confirmate de măsurătorile efectuate de T. W. Hänsch (T. W. Hänsch, K. C. Harvey, G. Meissel, L. Schawlow), (1974), [25], care au arătat că efectul este uşor observabil chiar cu laseri cu coloranţi de putere în domeniul miliwaţilor. În articolul menţionat s-a studiat tranziţia 3s-4d a atomilor de Na, tranziţie care este interzisă în aproximaţia de dipol electric. Tranziţia bifotonică a fost indusă cu ajutorul unui laser monomodal cu colorant cu putere de 30-40 mW acordat pe o frecvenţă egală cu jumătatea frecvenţei de tranziţie $\left(\tilde{\upsilon} = 17.279{,}15\,\mathrm{cm}^{-1}, \lambda = 5787{,}32\,\mathring{\mathrm{A}}\right)$.

Dispozitivul experimental utilizat este reprezentat în fig. VI.9 şi constă dintr-o cuvă cu vapori de Na plasată în afara cavităţii unui laser cu colorant, unda staţionară fiind realizată cu ajutorul unei oglinzi.

BCU IASI / TRANSILVANIA LIBRARY

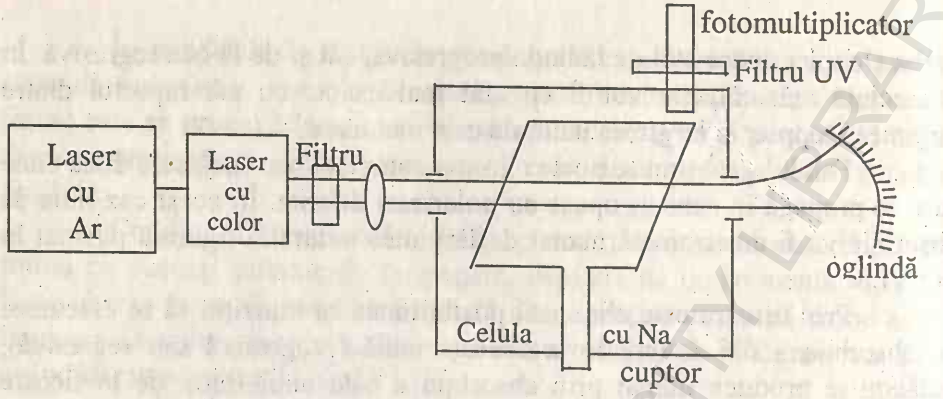


Fig. VI.9 .Obtinerea spectrelor fără lărgire Doppler

Cuva cu vapori de Na este din cuartz cu lungimea de 1,5 cm şi are ferestrele înclinate la unghi Brewster. Densitatea atomilor de Na a fost menținută la o valoare de 10^{10} atomi/cm^3. Fasciculul a fost focalizat, iar pata focală avea diametrul de aproximativ 40 μm.

Aproximativ 10% din atomii de Na excitați prin procesul bifotonic pentru starea 4d revin la starea fundamentală prin intermediul tranziției 4p-3s, radiația de fluorescență emisă având lungimea de undă de 3302 Å. Intensitatea acestei radiații de fluorescență a fost cercetată în funcție de frecvența radiației laser.

Răspunsul fotomultiplicatorului care urmăreşte radiația de fluorescență este suficient de mare pentru a putea fi pus în evidență cu un înregistrator de spectre obişnuit. Spectrul de fluorescență al vaporilor de Na ce corespunde tranziției 3s-4d este arătat în fig. VI.10.

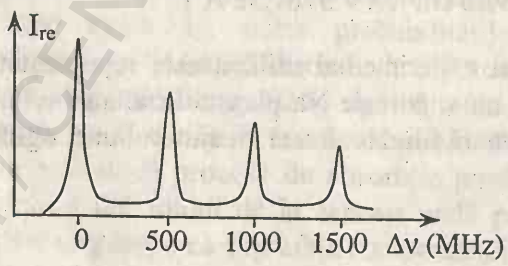


Fig.VI.10 spectrul de fluorescență al vaporilor de Na

BCU IAŞI / CENTRUL DE PATRIMONIU / LIBRARY

Cele patru componente ale spectrului corespund tranzițiilor:

$$3s\ {}^2S(F=2)-4d\ {}^2D_{5/2}$$

$$3s\ {}^2S(F=2)-4d\ {}^2D_{3/2}$$

$$3s\ {}^2S(F=1)-4d\ {}^2D_{5/2}$$

$$3s\ {}^2S(F=1)-4d\ {}^2D_{3/2}.$$

Dacă oglinda este uşor înclinată, condițiile de rezonanță nu se mai îndeplinesc, deci nu se mai produce suprapunerea în cuvă a fasciculului direct cu cel reflectat. În această situație se mai observă încă un fond Doppler foarte slab, datorat unor tranziții bifotonice induse individual de cele două fascicule şi care pot apărea numai pentru atomii care au componenta vitezei de-a lungul direcției de propagare aproximativ egală cu zero.

Utilizarea tehnicilor moderne de înregistrare ce permit numărarea fotonilor va face posibile măsurători la intensități de fluorescență mult mai reduse, iar prezența unui nivel care să îndeplinească condiția de rezonanță, nu constituie o necesitate absolută, chiar la puteri laser foarte reduse. Metoda absorbției bifotonice se va dovedi utilă şi pentru studiul nivelurilor energetice apropiate de pragul de ionizare, care sunt separate prin intervale energetice inferioare lărgirii Doppler.

Recent tehnica absorbției bifotonice fără lărgire Doppler a fost utilizată pentru măsurarea deplasării optice a nivelurilor atomice (efectul Stark alternativ) [P. F. Liao, J. E. Bjorkhlm , 1975] ,[26]. Deplasarea nivelurilor atomice se datorează tranzițiilor virtuale între nivelurile atomice, tranziții produse de radiația optică nerezonantă. Întrucât tranzițiile bifotonice în general implică tranziții virtuale spre un nivel atomic intermediar, aceste deplasări sunt caracteristice proceselor bifotonice. Experiențele se fac cu două fascicule laser, care se propagă în sensuri opuse, obținute de la doi laseri acordabili cu coloranți care oscilează pe frecvențe diferite (~0,589 şi ~ 0,568 μm) si induc tranziții bifotonice între stările 3S şi 4D ale atomilor de sodiu. Drept argument al deplasării nivelurilor atomice îl constituie variația intensității unuia dintre fasciculele laser. Dependența liniară găsită este în concordanță deplină cu teoria [A. M. Bonci-Bruevici, V. A. Kodovoi, , 1967] ,[27] si R. Saloman, S. Stenholm , 1975 [28].

BCU CLUJ / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Dispozitivul utilizat este descris în P. F. Liao, J. E. Bjorkhlm , 1974 [29] .

În domeniul spectroscopiei moleculare, aplicabilitatea metodei a fost demonstrată de W. K. Bischel, P. J. Kelly, C. K. Rhodes, 1975, [30]. S-au utilizat două fascicule de frecvență fixă, de la doi laseri cu dioxid de carbon (CO_2), acordarea realizându-se prin deplasarea Stark a nivelurilor moleculare ale moleculei $^{12}CH_3F$. S-au determinat coeficientul de lărgire datorită presiunii $(\Delta\upsilon_p = 41{,}3 \pm 1{,}0\,\text{MHz/torr})$ şi deplasarea datorită presiunii $(\Delta\upsilon_s = 2{,}1 \pm 0{,}1\,\text{MHz/torr})$, pentru tranziția $0 - 2\upsilon_3$.

Spectroscopie fără lărgire Doppler ar putea fi realizată cu trei fotoni. Condiția necesară este ca impulsul total al unui ansamblu de fotoni absorbiți să fie nul:

(VI.19) $$\sum \hbar_i K_i = 0$$

unde $\overrightarrow{K_i}$ sunt vectorii de undă ai undelor implicate. În aceste condiții impulsul atomului nu se schimbă şi energia fotonilor este utilizată în întregime pentru modificarea energiei interne a atomului, oricare ar fi viteza lui:

(VI.20) $$\varepsilon_r - \varepsilon_i = \sum \hbar_0 \left|\overrightarrow{K_i}\right| .$$

Frecvențele ω_i ale celor trei unde pot fi alese arbitrar pentru a satisface condițiile (VI.19) şi (VI.20).

Procesele în care sunt implicați trei fotoni ar putea avea loc şi în varianta în care doi fotoni de vectori $\overrightarrow{K_1}$ şi $\overrightarrow{K_2}$ sunt absorbiți, iar un foton de vector de undă $\overrightarrow{K_3}$ este emis. Eliminarea efectului Doppler va avea loc numai pentru o direcție de emisie dată, pentru care va fi îndeplinită condiția:

(VI.21) $$\hbar\overrightarrow{K_1} + \hbar\overrightarrow{K_2} = \hbar\overrightarrow{K_3} .$$

Caracteristicile teoretice arată că probabilitățile efectelor trifotonice sunt suficient de mari pentru puterile actuale ale laserilor astfel încât să poată fi puse în evidență pe cale experimentală.

Raportul semnal-zgomot în metoda spectroscopiei multifotonice fără efect Doppler este mult mai bun decât în cazul metodei absorbției saturate. Acest lucru se explică prin aceea că la fenomen participă totalitatea atomilor şi nu numai o mică fracțiune dintre ei care au viteza apropiată de 0.

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

CAP. VII
SPECTROSCOPIA OPTOGALVANICĂ

VII.1 Considerații generale

Prin efect optogalvanic se înțelege modificarea proprietăților electrice ale unei descărcări în gaze sau a unei flăcări cu ajutorul unor radiații electromagnetice care să conțină și frecvențe egale cu cele ce corespund unor eventuale tranziții între două stări energetice ale atomilor sau moleculelor din descărcarea considerată (Green et al., 1976).

Pentru punerea în evidență a efectului optogalvanic prof. Ioan Iovit Popescu de la Facultatea de fizică din București folosește în anul 1973 o tehnică spectrală bazată pe detectarea particulelor încărcate cu ajutorul diodelor cu sarcină spațială limitată, diode termionice. Detecția efectului optogalvanic are la bază existența în descărcarea analizată a unui gaz electronic de temperatură relativ ridicată (0,5-10 eV). Această temperatură electronică relativ înaltă în descărcare deschide o serie de posibilități pentru detecția efectului optogalvanic. Într-o descărcare electrică cu o temperatură electronică înaltă populațiile atomilor și moleculelor pe nivelurile energetice depărtate de starea de bază sunt destul de semnificative. În descărcare pot să existe atomi ionizați, ioni moleculari sau chiar radicali moleculari liberi. Elementele greu excitabile pot fi aduse în starea de gaz și excitate într-o descărcare electrică cu catod cavitar. Efectul optogalvanic poate fi folosit atât pentru punerea în evidență a tranzițiilor electronice între două stări energetice pe care le suferă atomii și moleculele, cât și pentru obținerea spectrelor unor ioni, radicali liberi sau a elementelor greu excitabile.

În fig. VII.1 este dată schema unui experiment tipic pentru observarea efectului optogalvanic. Drept sursă de radiații electromagnetice se folosește un laser acordabil cu coloranți. Unele tranziții determinate de efectul optogalvanic pot fi observate și cu o sursă de radiație necoerentă, însă cu ajutorul unei surse laser pot fi observate mult mai multe tranziții datorită direcționalității și a puterii înalte a fasciculului laser. În figură se vede, de asemenea, că efectul este pus în evidență cu o metodă de detecție sensibilă la fază. Fasciculul laserului cu colorant este obturat periodic cu un Chopper mecanic, cu o frecvență de câțiva kilohertzi. Tensiunea pe tubul de

BCU IAȘI

descărcare este măsurată cu un amplificator Lock-In (echivalent, se poate măsura şi curentul prin rezistenţa de balast).

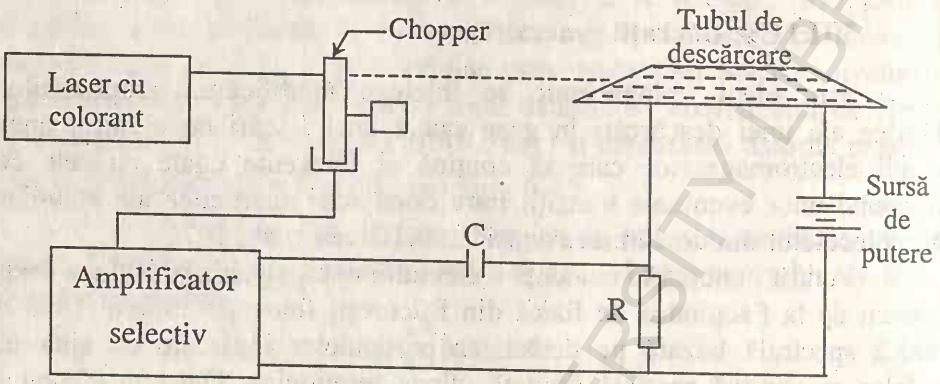


Fig. VII.1 Principalele părţi componente ale unei instalaţii pentru observarea efectului optogalvanic

Capacitatea din schema prezentată protejează amplificatorul Lock-In de componenta continuă a tensiunii de la descărcarea ce se amorsează în tubul de studiat.

Un semnal de la Chopper face ca în amplificatorul selectiv (Lock-In) să avem o frecvenţă şi o fază de referinţă. Pentru unele tranziţii ale unor sisteme atomice efectul optogalvanic poate fi pus în evidenţă chiar fără detecţia sensibilă la fază. Totuşi detecţia sensibilă la fază aduce o îmbunătăţire substanţială a raportului semnal/zgomot. Efectul optogalvanic poate fi observat şi cu sursa laser cu impulsuri.

În Fig. VII.2 este reprezentat un spectru care se poate obţine folosind pentru detecţia efectului optogalvanic metoda descrisă mai sus (v. fig. VII.1). Spectrul aparţine unei descărcări cu He-Ne supusă acţiunii unei radiaţii electromagnetice de bandă largă (~ 80 nm) obţinută de la un laser cu colorant în domeniul spectral galben portocaliu (565-645 nm). Intensităţile semnalelor sunt măsurate ca nişte modificări ale tensiunii pe tub exprimate în procente. În figură aceste procente sunt trecute în stânga şi dreapta şi reprezintă abaterea faţă de întreaga semnificaţie a scalei instrumentului de măsură. Curba din stânga reprezintă puterea transmisă de

BCU CLUJ / BABEŞ-BOLYAI UNIVERSITY LIBRARY

laserul cu colorant pe tubul de descărcare. Se observă, de asemenea, că în câteva cazuri semnalele de absorbție coincid cu unele semnale optogalvanice mai proeminente. Unele semnale sunt pozitive, iar altele negative, aceasta depinzând de cinetica nivelurilor implicate în tranziție.

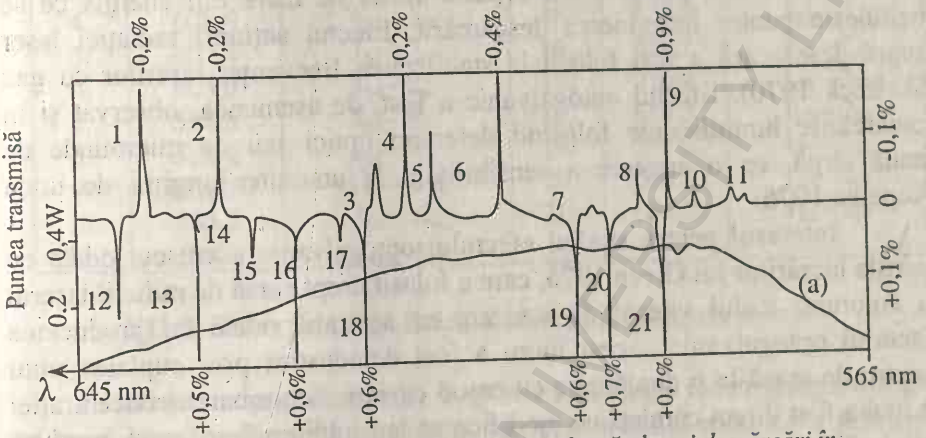


Fig. VII.2 Spectrul optogalvanic de bandă largă al unei descărcări în He-Ne într-un domeniu fixat al unui laser cu rodamină 6G. Intensitățile semnalelor sunt date sub formă de procente și reprezintă modificările în procente ale tensiunii pe tubul de descărcare; curba (a) reprezintă puterea radiației laserului cu colorant transmisă prin tubul de descărcare

Deşi efectul optogalvanic a fost descoperit cu peste 50 de ani în urmă (Penning 1928), acesta nu a fost folosit ca o metodă spectrală de detecție decât după ce au fost puse la punct instalațiile laser cu colorant. În primele experimente, pentru punerea în evidență a efectului optogalvanic, s-au folosit două tuburi de descărcare. Unul din tuburi a fost folosit ca o sursă de radiații cu ajutorul căreia se depopulează nivelul metastabil al atomilor din tubul al doilea prin procese de excitare care să determine trecerea atomilor în starea de bază prin emisie de radiații (Penning 1928, Kenty 1950, Meissner and Miller 1953). Atomii metastabili joacă un rol important în producerea de ioni în cazul multor sisteme atomice aflate în descărcare, prin urmare efectul optogalvanic poate fi destul de puternic chiar în cazul folosirii unor surse necoerente. Mai recent, efectul optogalvanic a

fost observat şi în cazul diferitelor descărcări în gaze din laseri. În aceste experimente o schimbare de densitate de curent este observată imediat ce laserul depăşeşte un anumit prag (Garscadden 1964, Seifert 1965, Freiberg şi Weaver 1967, Carswell şi Wood 1967). Acest efect poate fi dăunător în laserii cu CO_2, deoarece randamentul acestora este mare, adică energia fasciculului laser reprezintă o fracţiune destul de mare din energia ce se cheltuieşte pentru întreţinerea descărcării. Efectul acţiunii radiaţiei laser asupra descărcării a fost folosit la stabilizarea frecvenţei laserilor cu gaz (Skolnick 1970). Efectul optogalvanic a fost, de asemenea, observat şi în descărcările luminiscente folosind detectori optici sau de microunde de bandă largă, ca o creştere a sensibilităţii la anumite lungimi de undă (Kopeika 1976).

Interesul pentru studiul efectului optogalvanic a crescut odată cu apariţia lucrărilor lui Green 1976, care a folosit drept sursă de radiaţii laserul cu colorant. Rolul vitezei de ionizare se schimbă odată cu producerea efectului optogalvanic. Acest lucru a fost demonstrat prin cuplarea unui spectru de masă la o descărcare cu catod cavitar. Schimbarea concentraţiei de ioni a fost direct corelată cu modificarea tensiunii pe descărcare, produsă prin iradieri optice (Smyth 1978). Unele tranziţii atomice în heliu (Kataiama 1979, Jackson 1980) şi unele tranziţii moleculare în LaO (Schenok 1978) au fost prima dată observate folosind detecţia optogalvanică. Efectul optogalvanic a fost folosit la fixarea (blocarea) laserilor cu coloranţi pe anumite tranziţii atomice (Green 1977). De exemplu, efectul a fost folosit pentru detecţia unor urme de elemente 0,01 p.p.b. (părţi pe bilion) (Turk 1979). Spectroscopia optogalvanică a fost folosită la observarea ionilor atomici (Schenck 1978) şi la studiul tranziţiilor moleculare atât în descărcări (Feldman 1979) cât şi în flacără (Schenck 1978). Detecţia optogalvanică a fost folosită şi în alte tehnici spectrale cum ar fi: spectroscopia bifotonică (Goldsmith 1979), spectroscopia de saturaţie fără efect Doppler (Lawler 1979). Ţinând cont de cele arătate mai sus se poate afirma că efectul optogalvanic ar putea fi folosit ca un instrument de diagnosticare pentru studii de cinetică în descărcări electrice şi în flacără.

Tabelul VII.1

Lungimile de undă şi atribuirile semnalelor date în fig.VII.2

Nr. crt.	λ (nm)	Tranziţia	Nr. crt.	λ (nm)	Tranziţia
1.	638,3	$1s_4 - 2p_7$	12.	640,2	$1s_5 - 2p_9$
2.	630,5	$1s_4 - 2p_6$	13.	633,4	$1s_5 - 2p_8$
3.	612,8	$1s_4 - 2p_5$	14.	632,8	$1p_4 - 3s_2$
4.	608,6	$1s_4 - 2p_3$	15.	626,6	$1s_3 - 2p_5$
5.	607,4	$1s_4 - 2p_3$	16.	621,7	$1s_5 - 2p_7$
6.	603,0	$1s_4 - 2p_2$	17.	616,4	$1s_3 - 2p_2$
7.	598,8	$2p_6 - 4d_3$	18.	614,3	$1s_5 - 2p_6$
8.	590,2	$2p_4 - 4s_1$	19.	597,6	$1s_5 - 2p_5$
9.	587,5;He	$3^3D - 2^3P$	20.	594,5	$1s_5 - 2p_4$
10.	585,2	$1s_2 - 2p_1$	21.	588,2	$1s_5 - 2p_2$
11.	582	$2p_8 - 4d_4$			

VII.2 Interpretarea fizică a efectului optogalvanic

Iradierea unei descărcări în gaze cu o radiaţie electromagnetică de o anumită lungime de undă ce corespunde unei tranziţii atomice a substanţei aflată în descărcare produce perturbări în populaţiile a două sau mai multe niveluri. În general, vitezele de ionizare prin ciocniri sunt diferite pentru atomii aflaţi pe diferite niveluri energetice şi din această cauză modificările populaţiilor nivelurilor de bază vor produce schimbări în balanţa procesului de ionizare a descărcării.

În producerea efectului pot să joace un rol şi diferitele reacţii de ionizare. Astfel pot fi: ionizări prin ciocniri electronice, ionizări prin ciocniri între perechile de atomi excitaţi, ionizări prin procese chimice etc. Ionizări prin ciocniri electronice pot suferi atât atomii aflaţi în stări energetice excitate, cât şi atomii aflaţi în starea de bază. Procese de ionizare apar şi la formarea ionilor moleculari prin ciocnirea unui atom aflat în starea de bază cu un atom aflat în starea excitată. Acest proces este însoţit şi de apariţia electronilor liberi. Secţiunile eficace ale unor astfel de procese (ciocniri) (ionizări asociative) sunt ca ordin de mărime cam ca la un gaz cinetic sau mai mari, iar densitatea atomilor în starea de bază este mai mare decât a oricărei specii de particule din descărcare. Un proces de ionizare de acest fel are uneori un rol dominant în producerea efectului. Evident, în cazul unui

BCU IASI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

amestec de gaze sunt posibile ionizări prin procese chimice. Ionizarea chimică apare când un atom excitat dintr-o specie se ciocneşte cu un atom din starea de bază din cea de a doua specie, acesta din urmă având un potenţial de ionizare mai mic decât energia de excitare a primului. Atomul al doilea este ionizat în timp ce primul va reveni în starea de bază. Ciocnirile dintre perechile de atomi metastabili pot fi importante în reacţiile ce determină apariţia ionilor, aşa că acestea din urmă pot juca şi ele un rol predominant în producerea efectului optogalvanic.

Efectul optogalvanic poate să corespundă cu o creştere sau o descreştere a curentului de descărcare, iar acest curent la rândul lui depinde de cinetica nivelurilor energetice ale căror populaţii sunt perturbate de acţiunea radiaţiei laser. Dacă radiaţia laser excită atomi care au o probabilitate mică de a fi ionizaţi, iar aceştia trec pe un nivel cu o probabilitate mai mare de ionizare, atunci curentul de descărcare va creşte, iar tensiunea de descărcare va descreşte. Din contra, dacă radiaţia laser excită atomi de pe un nivel cu o mare probabilitate de ionizare pe un nivel cu o probabilitate de ionizare mai mică, atunci curentul de descărcare va descreşte şi tensiunea pe descărcare va creşte. Ultima situaţie cel mai adesea apare când nivelul energetic inferior este un nivel metastabil, cu un timp de viaţă mai mare şi cu o probabilitate înaltă de ionizare prin ciocnire, iar nivelul de energie superior este un nivel de rezonanţă cu un timp de viaţă scurt şi cu o probabilitate înaltă pentru atomi de a reveni în starea de bază prin emisie de radiaţie.

Conceptul de echilibru termodinamic local nu este folositor în descrierea unei descărcări în gaze în condiţii de laborator, din cauză că procesul de ionizare nu este compensat local prin procese de recombinări. Descărcările în gaz în condiţii de laborator sunt cel mai bine descrise de către ecuaţiile ratelor. În aceste condiţii, o perturbare a unei descărcări, datorată, de exemplu, efectului optogalvanic, trebuie, de asemenea, să fie descrisă cu ajutorul ecuaţiei ratelor (Pepper 1978).

Alţi autori (Keller, Engleman şi Zalevschi 1979) au studiat apariţia efectului optogalvanic într-o descărcare cu catod cavitar în care era adus în stare de atomi, uraniu. Aceştia confirmă că nivelul energetic inferior este implicat în creşterea efectului optogalvanic. Ei acceptă, de asemenea, că distribuţia atomilor de uraniu pe diferite niveluri se face în conformitate cu

BCU IAŞI

legea lui Boltzman. Autorii menționați mai sus admit că măsurătorile bazate pe efectul optogalvanic pot duce atât la determinarea tăriei relative a oscilatorilor, cât şi a temperaturii electronice în descărcările cu catod cavitar.

Un prim model fenomenologic al efectului optogalvanic a fost propus de Erez, Lavi şi Miron (1979). Aceştia au definit un factor de multiplicare electronic care este egal cu unitatea pentru un sistem atomic aflat în starea de bază. Conform acestui model mărimea efectului ar trebui să fie invers proporțională cu presiunea şi curentul descărcării.

Primul model analitic al efectului optogalvanic, referitor la un sistem atomic aflat în starea de bază, a fost propus de Lawler în 1980. Cu ajutorul acestui model a fost investigată mărimea absolută a efectului optogalvanic pe linia 587,6 nm a heliului. Mărimea absolută a acestui efect a fost măsurată ca o funcție de raza coloanei pozitive şi de presiunea coloanei, de curentul de descărcare, de rezistența de balast şi de intensitatea radiației laser.

În modelul lui Lawler problema ecuației ratei este împărțită în două părți. Prima parte implică rezolvarea ecuațiilor ratei pentru câteva niveluri energetice ale căror populații sunt cel mai puternic perturbate de radiația electromagnetică laser. Se consideră că soluția ar exprima eficiența procesului de ionizare, cu alte cuvinte ca fiind produsul celor două eficiențe definite mai sus.

Pe baza acestui model s-ar putea determina vitezele (ratele) de ionizare ale nivelurilor energetice electronice excitate din măsurători ale efectului optogalvanic.

VII.3 Aplicații ale detecției optogalvanice în spectroscopia de medie rezoluție

Pentru multe aplicații spectroscopice, detaliile despre descrierea unei descărcări în gaze folosită în schema de detecție optogalvanică pot fi neglijate şi descărcarea poate fi tratată ca o "cutie neagră". Intrarea în "cutie" poate să o facă o radiație optică (de obicei un fascicul laser), iar la ieşire avem un semnal electric care indică când lungimea de undă a radiației incidente corespunde unei tranziții a atomilor din descărcare între două

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

niveluri de energie. Detecția optogalvanică ne pune la dispoziție un mijloc de observare a tranzițiilor optice fără a solicita alți detectori optici convenționali. Descărcarea în acest fel servește și ca eșantion spectral și ca detector.

Temperatura electronică într-o descărcare luminiscentă și într-o descărcare cu catod cavitar este suficient de înaltă pentru a crea populații semnificative pe nivelurile energetice excitate ale atomilor din descărcare. Aceasta este în general adevărat pentru nivelurile energetice metastabile care pot avea densități de ordinul a 0,1% în raport cu densitatea stării de bază. Spectroscopia optogalvanică poate fi folosită să sondeze tranzițiile între nivelurile excitate ale mediului precum și tranzițiile din starea de bază. Această trăsătură este în special folositoare în studiile gazelor nobile, unde pentru tranzițiile directe din starea de bază avem nevoie de radiații ultraviolete în vid.

Descărcările în gaze sunt adesea considerate a fi instalații electrice cu zgomot și în multe (dar nu în cele mai multe) cazuri aceasta este adevărat. În general nu este apreciat că o descărcare cu o geometrie proiectată exact poate funcționa la un curent apropiat, sau chiar sub limita de zgomot. O descărcare care funcționează la un astfel de nivel scăzut de zgomot poate să acționeze ca un detector extrem de sensibil.

Elementele greu excitabile cel mai bine sunt studiate în descărcări cu catod cavitar unde ionii care se ciocnesc cu catodul scot atomi din catod prin evaporare, făcând materialul accesibil pentru spectroscopia optică în faza gazoasă. Deoarece aceste materiale în acest fel constituie o parte a descărcării, spectroscopia optogalvanică se înzestrează cu cea mai simplă tehnică pentru studiul acestor materiale.

Spectroscopia optogalvanică constituie o alternativă importantă pentru studiile de absorbție sau fluorescență în determinarea și obținerea unor date spectrale. Spectroscopia de absorbție se aplică la eșantioane care au o densitate optică suficientă pentru a absorbi o cantitate detectabilă din energia radiației incidente. Limita de detecție este adesea determinată de către nivelul fluctuațiilor de intensitate în sursa de radiații, care sunt cam de ordinul a 1%, ceea ce este nevoie de o absorbție optică tot de ordinul 1% pentru a avea un raport semnal/zgomot egal cu unitatea.

BCU IAȘI

Spectroscopia bazată pe fenomenul de absorbție poate fi folosită pentru studiul eşantioanelor care absorb slab, dar şi această tehnică are o serie de limite în aplicabilitatea ei. Eşantionul de cercetat poate să posede o fluorescență la o lungime de undă care să fie mult mai departe decât domeniul spectral unde putem folosi detectori optici (de ex. fluorescența substanțelor din ultraviolet).

Spectroscopia optogalvanică poate să ocolească foarte multe din dificultățile semnalate atunci când studiem mediile gazoase în descărcările electrice, însă şi această tehnică are nişte dificultăți proprii. Spectroscopia optogalvanică are o sensibilitate foarte înaltă, deşi pentru a obține această sensibilitate este nevoie să facem ceva efort pentru a produce o descărcare liniştită. Presiunea şi intensitatea curentului necesare ca să funcționeze descărcarea într-un mediu liniştit pot să perturbe nivelurile energetice atomice sau moleculare care ne interesează, deşi în general acest lucru nu pare să fie un efect semnificativ în spectroscopia de rezoluție medie.

Un studiu recent al uraniului dintr-o descărcare cu catod cavitar (Keller 1979) este un exemplu foarte bun de aplicabilitate a detecției optogalvanice pentru determinarea unor date spectrale.

Aparatura spectrală folosită este foarte asemănătoare cu cea prezentată în fig. VII.1. Autorii au observat 35 de tranziții în uraniul neutru şi 8 tranziții ale atomilor odată ionizați, toate semnalele aflându-se în regiunea spectrală 580-619 nm. Tranzițiile puse în evidență au permis să se determine tăriile relative ale oscilatorilor şi temperatura electronică a descărcării.

Prin urmare spectroscopia optogalvanică pune la dispoziție o nouă tehnică de finețe pentru observarea tranzițiilor optice, cât şi pentru determinarea energiilor tranzițiilor. Reversul acestor aplicații este, de asemenea, important, adică spectroscopia optogalvanică poate fi folosită, dacă se cunosc energiile de tranziție, la calibrarea lungimilor de undă ale radiațiilor fasciculului unui laser. Numărul mare de materiale utilizate în tuburile de descărcare cu catod cavitar combinate cu simplitatea detecției optogalvanice fac această tehnică de calibrare foarte atractivă. De exemplu, recent s-a arătat că există o corespondență strânsă între mărimea relativă a semnalelor optogalvanice şi intensitățile relative ale radiațiilor emise în urma tranzițiilor pe care le suferă atomii de uraniu într-o descărcare cu catod

BCU IAŞI - BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ

cavitar, aşa că atlasele cu tranziţii posibile în domeniul 385-908 nm existente deja pot fi folosite direct în detecţia optogalvanică (Keller, 1980).

Studiile privind efectul optogalvanic se pot face nu numai în domeniul vizibil al spectrului, ci şi în ultraviolet şi infraroşu. Fotonii radiaţiei ultraviolete au energii cam de acelaşi ordin de mărime ca şi potenţialele de ionizare ale multor atomi şi molecule. Efectul optogalvanic se referă la o perturbare a echilibrului în procesele de ionizare într-o descărcare, deci spectroscopia optogalvanică în ultraviolet este cât se poate de potrivită. Un studiu recent al seriilor Rydberg ale atomului de He folosind spectroscopia optogalvanică, având drept sursă de radiaţii un laser cu colorant în impulsuri care produce radiaţii în ultraviolet, a condus la observarea seriei Rydberg $2s\ ^1S\text{-}n\ p\ ^1p$ de la n = 14 la 36 (Katayama 1979). Facem sublinierea că tranziţiile cu n > 22 nu au fost observate anterior.

VII.4 Spectroscopia optogalvanică fără efect Doppler

Combinarea tehnicilor spectrale fără efect Doppler cu detecţie optogalvanică a dat naştere la metode noi, sensibile, folosite în spectroscopia de înaltă rezoluţie. Lărgirea Doppler, după cum se cunoaşte, este determinată de agitaţia termică a atomilor sau moleculelor într-un eşantion aflat în stare de gaz. Această mişcare dezordonată a atomilor şi moleculelor determină frecvenţele de rezonanţă proprii, care, detectate cu un observator care stă pe loc, sunt deplasate prin efect Doppler. Deoarece eşantionul ca un întreg constă din atomi şi molecule care se mişcă în toate direcţiile şi are o plajă mare pentru valorile vitezelor, efectul total dat de suma deplasărilor individuale determină lărgirea liniilor spectrale. Această lărgire Doppler este adesea un factor care limitează rezoluţia într-un experiment folosind spectroscopia clasică, standard. În ultimul timp (v. Cap. VI) au fost dezvoltate tehnici noi care să nu fie afectate de lărgirea Doppler (tehnici fără efect Doppler ale spectroscopiei de saturaţie şi ale spectroscopiei bifotonice). Noi ne vom ocupa în continuare de tehnica spectroscopiei optogalvanice automodulate fără efect Doppler (Intermodulated Optogalvanic Spectroscopy) (IMOGS) (Lawler, 1979).

Radiaţia de la laserul cu colorant este divizată în două fascicule de intensitate egală, iar după aceea cele două fascicule sunt trimise pe

descărcare pe direcții opuse (fig. VII.3) și acestea acoperă o parte din descărcare.

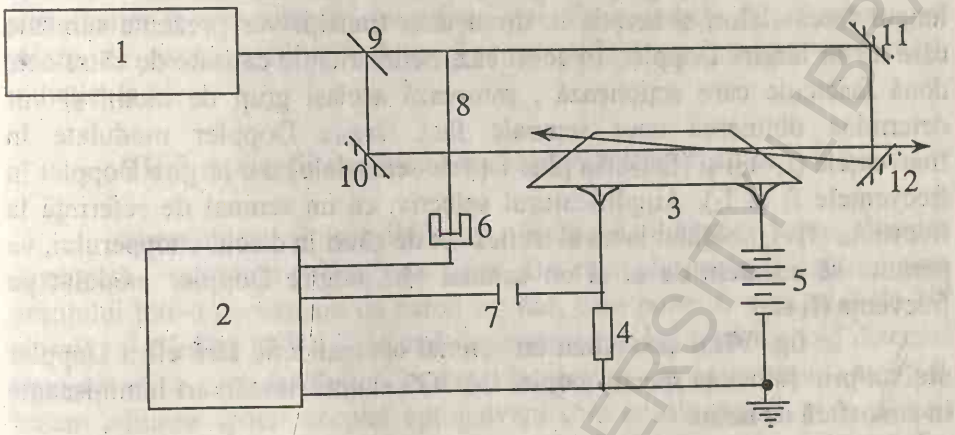


Fig. VII.3 Instalație pentru spectroscopia optogalvanică automodulată fără efect Doppler. 1-laserul cu colorant; 2-amplificatorul selectiv; 3-tubul de descărcare; 4-rezistență de balast; 5-sursă de putere; 6-semnal de referință; 7-capacitate de protecție; 8-Choppar; 9-lamă divizoare; 10, 11, 12-oglinzi plane

Fasciculele sunt modulate în amplitudine, sau modulate cu ajutorul Chopperului pe două frecvențe f_1 și f_2 prin trimiterea celor două fascicule pe două seturi de găuri din chopperul mecanic.

Dacă laserul este fixat pe o frecvență din lărgimea Doppler a unui semnal obținut în urma unei tranziții din descărcare, însă nu este fixat pe frecvența de bază a semnalului, atunci fiecare fascicul din cele două trimise pe descărcare va interacționa cu câte un set de atomi care au o componentă a vitezei și deci să prezinte efect Doppler în raport cu frecvența de rezonanță. Deoarece fasciculele se propagă în direcții opuse, grupurile de atomi cu care fiecare fascicul interacționează, de asemenea, se vor deplasa în sensuri opuse (de-a lungul fasciculelor). Astfel nici un atom nu va fi "văzut" de ambele fascicule și în final vom obține o pereche de benzi afectate de efect Doppler, corespunzător semnalelor optogalvanice modulate la frecvențele f_1 și f_2.

Dacă frecvența radiației laser este fixată pe frecvența de bază a

BCU ALBA IULIA UNIVERSITY LIBRARY

semnalului ce corespunde unei tranziții, atunci ambele fascicule vor interacționa cu același grup de atomi, anume acelea care nu au viteză de-a lungul fasciculelor, și aceștia în urma unor tranziții vor prezenta semnale care nu au lărgire Doppler. În acest caz, neliniaritățile cauzate de către cele două fascicule care acționează , saturează același grup de atomi și vor determina obținerea unor semnale fără lărgire Doppler modulate în frecvențele (f_1+f_2) și (f_1-f_2) (în plus față de semnalele cu o lărgire Doppler în frecvențele f_1 și f_2). Amplificatorul selectiv, cu un semnal de referință la frecvența (f_1+f_2) obținut la un al treilea set de găuri în discul chopperului, va permite să scoatem de la el un semnal fără lărgire Doppler modulat pe frecvența (f_1+f_2).

În fig. VII.4 este arătat un semnal optogalvanic fără efect Doppler obținut prin folosirea spectroscopiei IMOGS al unei descărcări luminiscente în atmosferă de heliu.

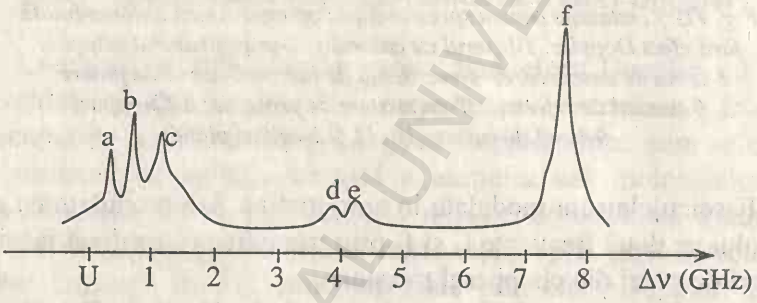


Fig. VII.4 Spectrul optogalvanic intermodulat corespunzător tranziției $^3He\ 2^3P - 3^3D$ de la 587 ,5 nm; (a) – $2\,^3P_o\,(F = 1/2) \rightarrow 3\,^3D_2\,(F = 3/2)$; (b), (d),(e) – semnale parazite; (c) – $2^3P_o\,(F = 1/2) \rightarrow 3\,^3D_1\,(F = 1/2)$; (f) - $2^3P_o\,(F = 1/2) \rightarrow 3\,^3D_1\,(F = 3/2)$

Pentru a elimina lărgirea Doppler, Goldsmith în 1979 folosește spectroscopia optogalvanică bifotonică fără efect Doppler [Two – photon optogalvanic spectroscopy (TOGS)]. În această tehnică fasciculul laser este reflectat înapoi după traversarea mediului de studiat. Dacă radiația laser este fixată astfel încât energia unui foton la lungimea de undă a radiației corespunde la jumătate din energia necesară pentru tranziția între două niveluri ale atomilor din mediul cercetat, atunci este posibil ca atomii să

BCU IAȘI - CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

sufere tranziții prin absorbția a doi fotoni din fasciculul laser. Așa cum s-a arătat în capitolul anterior, absorbția bifotonică este descrisă de către teoria perturbației în aproximația de ordinul doi. Se cunoaște, de asemenea, că viteza de excitare bifotonică este proporțională cu pătratul intensității radiației laser.

VII.5 Aplicații analitice ale detecției optogalvanice

Simplitatea și sensibilitatea înaltă a detecției optogalvanice sugerează importante aplicații analitice. Un exemplu poate fi determinarea uraniului într-o descărcare cu catod cavitar, care poate fi mai mică de 10^8 atomi/cm^3 (Keller 1979). Cele mai importante aplicații practice ale detecției optogalvanice le întâlnim în spectroscopia de absorbție atomică. Insensibilitatea spectroscopiei optogalvanice la emisia optică și la difuzia radiațiilor de către un mediu este deosebit de importantă pentru studiul spectral al flăcării, unde studiile fluorescenței de rezonanță induse de radiația laser se fac cu anumite dificultăți folosind emisia în flacără. Dificultățile sunt legate de lărgirea benzii datorită emisiei termice și emisiei de rezonanță.

În 1978, Schenck folosește următorul aranjament experimental pentru studiul optogalvanic în flacără (fig. VII.5).

Capul arzătorului cu fantă este legat la pământ și servește ca anod. O pereche de electrozi de aprindere din tungsten sau molibden sunt plasați simetric în jurul flăcării, acționând ca un catod. Acești electrozi sunt menținuți la un potențial de – 1KV față de anod. Soluțiile apoase sunt introduse în flacără pentru a produce speciile de atomi și molecule care ne interesează. În experiment s-a folosit ca sursă de radiații un laser cu colorant în impulsuri și o schemă de detecție cu comandă electronică.

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

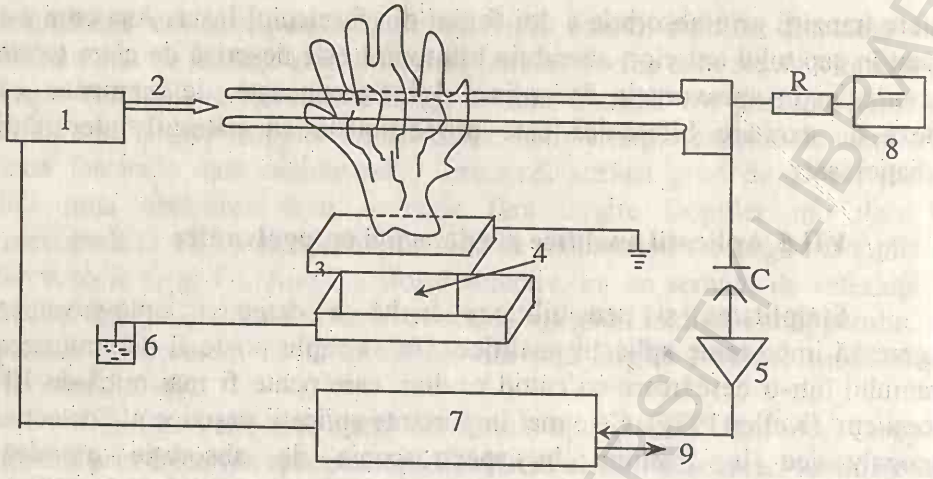


Fig. VII.5 Instalație pentru observarea efectului optogalvanic în flacără
1-laser cu colorant în impulsuri; 2-fasciculul laser; 3-fanta arzătorului de 5 cm lungime; 4-arzătorul; 5-amplificatorul de curent; 6-proba de studiat; 7-sistemul de detecție cu comandă electronică; 8-sursa de înaltă tensiune; 9-semnalul obținut

Într-o altă lucrare (Turk, 1979) este descrisă în detaliu folosirea spectroscopiei optogalvanice (unii o mai numesc "spectroscopia ionizării intensive cu radiații laser") pentru detectarea unor specii de atomi în flacără folosind un aranjament experimental similar cu cel descris în fig. VII.1. S-au măsurat limitele de detecție pentru 18 elemente la 28 de lungimi de undă, găsind o îmbunătățire a limitei de detecție față de alte tehnici spectrofotometrice cu flacără.

Limitele de detecție măsurate s-au aflat în domeniul 0,001–100 $ng \cdot cm^{-3}$. Semnalele observate sunt liniare cu concentrația până la patru sau chiar mai multe ordine de mărime.

Au fost studiate tranzițiile din starea de bază, tranzițiile din stările energetice populate prin creşterea temperaturii, tranziții ce posedă o valoare mică pentru tăria oscilatorului, şi chiar tranziții bifotonice.

Spectroscopia de flacără optogalvanică a fost, de asemenea, aplicată cu succes în studiul sistemelor moleculare.

BCU IAŞI UNIVERSITY LIBRARY

VII.6 Model teoretic aplicat efectului optogalvanic obținut în coloana pozitivă a unei descărcări luminiscente în atmosfera de heliu

Un rol important în acest model îl joacă ecuația ratei pentru ioni. Se face presupunerea că mărimea efectului optogalvanic este direct proporțională cu numărul de fotoni absorbiți. Această presupunere este rezonabilă pentru că radiația laser modifică cu câteva procente curentul de descărcare.

Modelul teoretic ce va fi dezvoltat se va referi doar la tranziția $2^{3p} - 3^{3D}$ şi nu tratează dependența efectului optogalvanic de distribuția spațială a fotonilor absorbiți. Răspunsul optogalvanic al plasmei la un foton absorbit este cam cu 10% până la 20% mai mare când fasciculul laser este focalizat pe axa coloanei, decât atunci când fasciculul iluminează uniform întreaga coloană pozitivă.

În cele ce urmează vom considera concentrația electronilor pe axa coloanei egală cu n, iar cea a câmpului electric E. Aceste mărimi le vom considera ca variabile independente. Raza coloanei R şi presiunea p sunt considerate ca parametri ficşi. În modelul ce-l dezvoltăm sunt folosite două ecuații:

- ecuația ratei ionilor,

(VII.1) $$G(n,E) = 0 = \frac{dN}{dt} \quad \text{şi}$$

- ecuația ce determină valoarea curentului continuu

(VII.2) $$i = F(n,E).$$

Funcția G este compusă dintr-un termen care ia în considerație apariția de ioni în coloană şi un al doilea termen care ia în considerație procesele care duc la micşorarea numărului de ioni. Aceşti termeni se exprimă în unități de ioni care apar şi dispar, pe secundă. N este numărul total de ioni din plasmă (N=constant). Ambii termeni care intră în funcția G

BCU IAŞI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

depind de concentrația electronilor n și de raportul $\frac{E}{p}$, mărimi ce pot caracteriza aproape complet o descărcare.

Ceva mai târziu vom defini expresiile complete ale funcțiilor G și F.

Radiația laser incidentă pe plasma coloanei pozitive produce un exces de perechi ioni-electroni, atunci când este acordat pe lungimea de undă $\lambda = 587{,}6$ nm din spectrul He.

Excesul de perechi ion-electron determină o perturbare a valorilor n și E existente la acel moment. Analitic, acest lucru îl putem exprima astfel:

(VII.3) $$\frac{\partial G}{\partial n}\Delta n + \frac{\partial G}{\partial E}\Delta E + \frac{a}{A}Q = 0 = \frac{dN}{dt}.$$

În această ecuație $\frac{a}{A}$ definește așa numita eficiență de ionizare, iar Q, numărul total de fotoni absorbiți în unitate de timp. Acțiunea radiației laser asupra sistemelor atomice din plasmă perturbă, de asemenea, și curentul electric al descărcării. Analitic, putem scrie:

(VII.4) $$\Delta i = \frac{\partial F}{\partial n}\Delta n + \frac{\partial F}{\partial E}\Delta E.$$

Variația căderii de tensiune în circuitul exterior o putem scrie în felul următor:

(VII.5) $$Z\Delta i = -l\Delta E,$$

în care Z reprezintă rezistența de balast plus impedanța sursei de alimentare, iar l, lungimea coloanei pozitive. Dacă căderea catodică nu este independentă de curent, atunci ar trebui să se includă în Z și o rezistență dinamică datorită variației căderii catodice.

Din ecuațiile (3), (4) și (5) putem găsi pentru Δi:

BCU IAȘI CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Din (4) avem: $\frac{\partial F}{\partial n}\Delta n = \Delta i - \frac{\partial F}{\partial E}$

$$\Delta n = \frac{\Delta I - \frac{\partial F}{\partial E}\Delta E}{\frac{\partial F}{\partial n}}.$$

Introducem valoarea lui Δn în ecuația (3):

(VII.6) $$\frac{\partial G}{\partial n}\frac{\left(\Delta i - \frac{\partial F}{\partial E}\Delta E\right)}{\frac{\partial F}{\partial n}} + \frac{\partial G}{\partial E}\Delta E = -\frac{a}{A}Q$$

$$\frac{\partial G}{\partial n}\Delta i - \frac{\partial G}{\partial n}\frac{\partial F}{\partial E}\Delta E + \frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}\Delta E = -\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}$$

Din (5) avem: $\Delta E = -\frac{Z\Delta i}{l}$

$$\frac{l}{Z}\frac{Z}{l}\frac{\partial G}{\partial n}\Delta i + \frac{\partial G}{\partial n}\frac{\partial F}{\partial E}\frac{Z}{l}\Delta i - \frac{z}{l}\frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}\Delta i = -\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}$$

$$\frac{Z}{l}\Delta i\left[\frac{\partial G}{\partial n}\left(\frac{\partial F}{\partial E} + \frac{l}{Z}\right) - \frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}\right] = -\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}$$

(VII.7) $$\Delta i = \frac{-\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}\frac{l}{Z}}{\frac{\partial G}{\partial n}\left(\frac{\partial F}{\partial E} + \frac{l}{Z}\right) - \frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}}$$

ecuația (7) poate fi simplificată dacă se face derivata totală a ecuației (2) în raport cu câmpul electric:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(VII.8) $$\frac{di}{dE}=\frac{\partial F}{\partial E}-\frac{\frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}}{\frac{\partial G}{\partial n}}.$$

Această derivată totală este închisă în raport cu rezistența dinamică a coloanei. În acest caz putem scrie:

(VII.9) $$\frac{dV}{di}=\frac{l}{\frac{di}{dE}},$$

unde V este căderea de tensiune pe coloană.

Din (8) înlocuim produsul $\frac{\partial F}{\partial n}\frac{\partial G}{\partial E}$ în (7) şi găsim:

$$\Delta i=\frac{-\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}\frac{l}{Z}}{\frac{\partial G}{\partial n}\frac{\partial F}{\partial E}+\frac{\partial G}{\partial n}\frac{l}{Z}-\frac{\partial F}{\partial E}\frac{\partial G}{\partial n}+\frac{\partial G}{\partial n}\frac{di}{dE}}$$

$$\Delta i=\frac{-\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}\frac{l}{Z}}{\frac{l}{Z}\frac{\partial G}{\partial n}\left(1+\frac{di}{dE}\frac{Z}{l}\right)}=\frac{-\frac{a}{A}Q\frac{\partial F}{\partial n}}{\frac{\partial G}{\partial n}\left(1+\frac{l}{\frac{dV}{di}}\frac{Z}{l}\right)}.$$

(VII.10) $$\Delta i=-\frac{a}{A}Q\left(\frac{\frac{\partial F}{\partial n}}{\frac{\partial G}{\partial n}}\right)\frac{dV}{di}\frac{1}{\frac{dV}{di}+Z}.$$

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Facem sublinierea că nu s-a făcut nici o presupunere referitor la existența unui mecanism dominant de producere a ionilor sau de dispariție a acestora. De asemenea, nu s-a presupus nimic nici despre procesele care conduc la micşorarea numărului de sisteme atomice din starea metastabilă.

S-a admis o dependență mare a răspunsului optogalvanic pentru un foton absorbit în funcție de rezistența dinamică a coloanei, rezistență care depinde puternic de curentul de descărcare.

Rezistența dinamică a coloanei este un parametru uşor de măsurat şi poate fi folosită ca să legăm răspunsul optogalvanic pentru un foton absorbit, de cinetica nivelurilor energetice perturbate de acțiunea radiației laser.

Pot fi introduse în acest model şi alte variabile. De exemplu, densitatea sistemelor atomice aflate în starea metastabilă poate fi introdusă ca o variabilă independentă adițională. Corespunzător, putem scrie o ecuație a ratei, suplimentară. De asemenea, pot fi introduse ca variabile independente densitatea ionilor atomici şi densitatea ionilor moleculari. Aceste densități trebuie să fie însoțite de două ecuații diferite ale ratelor. Introducerea acestor variabile independente cu ecuații ale ratelor adiționale nu schimbă cu nimic rolul jucat de rezistența independentă dinamică. Rolul jucat de rezistența independentă dinamică este determinat de presupunerea că răspunsul plasmei este liniar cu mărimea perturbației.

Modelul teoretic prezentat a fost elaborat în următoarele ipoteze:

(1) Lungimea Debye este mult mai mică decât raza plasmei din coloana pozitivă

(2) Fenomenul de difuzie domină procesele care conduc la micşorarea numărului de sisteme atomice în starea metastabilă

(3) Producerea de ioni se bazează pe ciocniri cu electronii

(4) Pierderea de ioni se face în special pe la pereții tubului.

Atomii de He aflați în starea electronică metastabilă joacă un rol important în producerea de ioni. Ipoteza (2) implică că concentrația de atomi în starea metastabilă este aproximativ liniară cu concentrația de electroni. Această corelare are loc la curenți mici de descărcare. La curenți mici de descărcare populația de pe nivelurile metastabile nu este saturată.

Ipotezele (2) şi (3) implică faptul că rata de producere a ionilor este proporțională cu n^2.

În urma celor prezentate putem admite pentru funcția $F(n,E)$ o expresie de forma:

(VII.11) $$i = F(n,E) = en\mu E\pi R^2 2h_0,$$

unde e - este sarcina electronului; n – concentrația electronilor; μ - mobilitatea electronilor; E – intensitatea câmpului electric; h_0 - este o constantă definită de Tonks și Langmuir care depinde de valoarea medie a concentrației electronilor în apropierea axei tubului. Funcția $G(n,E)$ conține un termen proporțional cu n^2 și care ia în considerație procesele de producere a ionilor și un termen proporțional cu n, care ia în considerare pierderile de ioni la pereții tubului. Ecuația ratei ionilor este de forma:

(VII.12) $$G(n,E) = g(E)n^2 - n\left(\frac{2KT_e}{m_p}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot 2\pi RlS_0h_0 = 0,$$

$g(E)$ este o funcție care ia în considerare producerea de ioni prin ciocniri electronice, ciocniri ce depind de raportul $\frac{E}{p}$; K – constanta lui Boltzman; T_e - temperatura electronică; m_p - masa ionului; S_0 - este o constantă definită de Tonks și Langmuir și se ia aproximativ $S_0 = 0{,}77$.

Dacă calculăm acum derivatele parțiale $\frac{\partial F}{\partial n}$ și $\frac{\partial G}{\partial n}$ și luăm doar raportul dintre curentul continuu din descărcare și curentul determinat de ionii de la perete (vezi termenul al doilea din ecuația (12)), găsim:

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

(VII.13)
$$\frac{\frac{\partial F}{\partial n}}{\frac{\partial G}{\partial n}} = \frac{eR\mu E}{S_0 l\left(\frac{2KT_e}{m_p}\right)^{\frac{1}{2}}}.$$

În aceste condiții ecuația (10) devine:

(VII.14)
$$\Delta i = -\frac{a}{A}Q\left(\frac{eR\mu E}{S_0 l\left(\frac{2kT_e}{m_p}\right)^{\frac{1}{2}}}\right)\frac{dV}{di}\frac{1}{\frac{dV}{di}+Z}.$$

Verificarea relației (14) a fost făcută de Lawler în 1980. Datele experimentale confirmă existența unei dependențe liniare între $\Delta i/eQ$ și $\frac{dV}{di}\Big/\frac{1}{\frac{dV}{di}+Z}$.

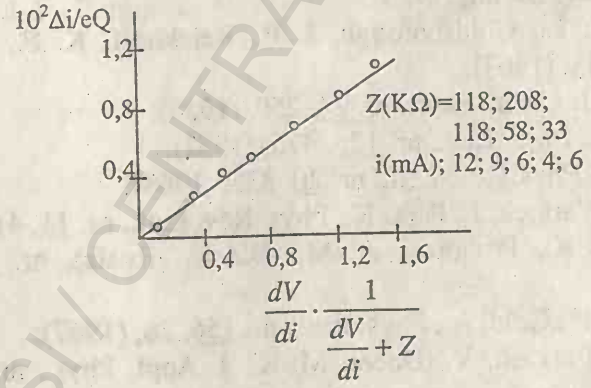


Fig.VII.6 Concordanta dintre datele teoretice si experiment

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Eliaşevici, M. A., *Spectroscopie atomică şi moleculară*, Editura Academiei Române, Bucureşti (1966);
2. Fris, S. F., *Spectrele optice ale atomilor*, Editura Fiz.-Mat. SanktPetesburg, (1963);
3. Popescu, I. M. & All, *Aplicaţii ale laserilor*, Editura tehnică, (1979);
4. Iova, I., *Spectroscopie şi laseri*, Universitatea Bucureşti, (1980);
5. Iova, I., Popescu-Ioviţ, I., Toader, E., *Bazele spectroscopiei plasmei*, Editura Ştiinţifică, Bucureşti (1987);
6. Popescu, I. M. & All, *Probleme rezolvate de fizica laserilor*, Editura tehnică, Bucureşti, (1975);
7. Pop, V., *Optica*, Universitatea Iaşi, 1986;
8. Popescu, D., Pascu, M., Collins, C. B., Johnson, B. W., Popescu, I. I., Phys. Rev. A, 8, 1966, (1973);
9. Lawler, J. E., Phys Rev. A, nr. 22, 1025, (1980);
10. Green, R. B., Keller, R. A., Schenck, P. K., Travis, J. C., Appl. Phys. Letters, nr. 29, 727, (1976);
11. Letohov, V. C., *Fotoprocese selective neliniare în atomi şi molecule*, Editura Nauka, Moscova, (1983);
12. Zeidler, E., *Nonliniar Funcţional Analysis and its Applications*, Editura Springer Verlag, Berlin, (1985);
13. Petricolas, W. L., Goldsborough, J. P., Reickhoff, K. F., Phys. Rev. Lett., nr. 10, 43, (1963);
14. Pariser, R. J., J. Chem. Phys., nr. 24, 250, (1956);
15. Braunstein, R., Phys. Rev., nr. 125, 475, (1962);
16. Mahan, G. H., Phys. Rev. Lett., nr. 20, 332, (1968);
17. Hopfield, J., Warlock, J., Park, K., Phys. Rev. Lett., nr. 11, 414, (1963);
18. Konincov, V. K., Prohorov, A. M., D.A.N. (Rusia), nr. 173, 1048, (1967);
19. Hernandez, J. P., Gold, A., Phys. Rev., nr. 156, 26, (1967);
20. Jaseja, T. S., Parkash, V., Dheer, M. K., J. Appl. Phys., nr. 40, 1882, (1968);
21. Voropai, F. C., Serjevschi, A. M. "D.A.N." (Rusia), nr. 15, 398, [1971];
22. Dheer, M. K., J. Appl. Phys., nr. 40, 1882, (1969);

23. Vasilenco, L. S., Cebotaev, V. P., Şişaev, A. V., J.E.F.T. Pis., nr. 12, 161, (1970);
24. Cognac, B., Grimberg, G., Biraben F., Journ. D'Phys., nr. 34, 845, (1973);
25. Hänsch, T. W., Harvey, K. C., Meissel, G., Schawlow, L., Opt. Commun., nr. 11, 50, (1974);
26. Liao, P. F., Bjorkhlm, J. E., Phys. Lett., nr. 34, 1, (1975);
27. Bonci-Bruevici, A. M., Kodovoi, V. A., Ups. Fiz. Nauk., nr. 93, 71, (1967);
28. Saloman, R., Stenholm, J. S., J. Phys. B: Atom Molec. Phys., nr. 8, 1795, (1975);
29. Liao, P. F., Bjorkhlm, J. E., Phys. Rev. Lett., nr. 33, 128, (1974);
30. Bischel, W. K., Kelly, P. J., Rhodes, C. K., Phys. Rev. Lett., nr. 34, 300, (1975);
31. Penning, F. M., Physica, nr. 8, 137, (1928);
32. Schenck, P. K., Smyth, K. C., J. Opt. Soc. Am., nr. 68, 626, (1978);
33. Feldman, D., Opt. Commun., nr. 29, 67, (1979);
34. Smyth, K. C., Keller, R. A., Crim, F. F., Chem. Phys. Lett., nr. 55, 743, (1978);
35. Erez, G., Lavi, S., Miron, F., I.E.E.E. Quant. Electron, Q. E., nr. 15, 1328, (1979);
36. Lawler, J. F., Ferguson, A. T., Phys. Rev. Lett., nr. 42, 1045, (1979).

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂȚII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI

Format: 70×100/16
Coli tipo: 18
Apărut: 2001
Comanda: 1229

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

Spectroscopia și Fizica laserilor sunt domenii de mare importanță pentru cercetările fundamentale și aplicative. Materialul de față completează într-un mod fericit literatura de specialitate, mai ales prin modul clar, concis de prezentare a principalelor legități necesare aplicării metodelor optice și spectrale.

Cartea este utilă studenților de la facultățile de fizică, de chimie, cât și cercetătorilor și inginerilor care, prin profilul activităților, utilizează sau abordează metodele spectrale.

GH. SINGUREL

Cartea prezintă clar și într-o manieră atrăgătoare principalele legități din Spectroscopie și Fizica laserilor, completând prin structură, stil și concepție generală literatura de specialitate deja existentă.

Sunt evidențiate și unele efecte ale interacțiunii radiației laser cu sistemele atomice, efecte ce pot revoluționa cercetarea științifică fundamentală și aplicativă.

GH. CĂLUGĂRU

BCU IASI / CENTRAL UNIVERSITY LIBRARY

ISBN 973-8243-17-3